

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 4 B	9221-2H		
H 0 4 N 1/29	D	9186-5C		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 26 頁)

(21)出願番号	特願平4-129419	(71)出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成4年(1992)4月23日	(72)発明者	金丸 哲郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
		(72)発明者	菊地 憲裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
		(72)発明者	妹尾 章弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山下 穰平
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、それを有する電子写真装置及びファクシミリ

(57)【要約】

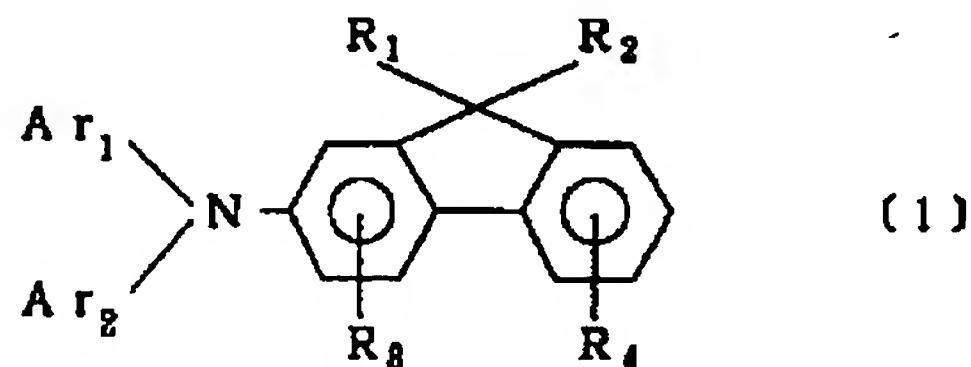
【目的】 本発明の目的は、高感度で、しかも繰り返し使用時に明部電位と暗部電位の変動が小さい電子写真感光体、それを有する電子写真装置及びファクシミリを提供することにある。

【構成】 本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式〔1〕で示されるフルオレン化合物を含有する電子写真感光体

ル基から選ばれる置換基を2つ以上有する。)、それを有する電子写真装置及びファクシミリである。

【効果】 本発明は、高感度で、しかも繰り返し使用時に明部電位と暗部電位の変動が小さく、感光体のヒビ割れや電荷輸送物質の結晶化も起こらない電子写真感光体、それを有する電子写真装置及びファクシミリを可能にした。

【化1】

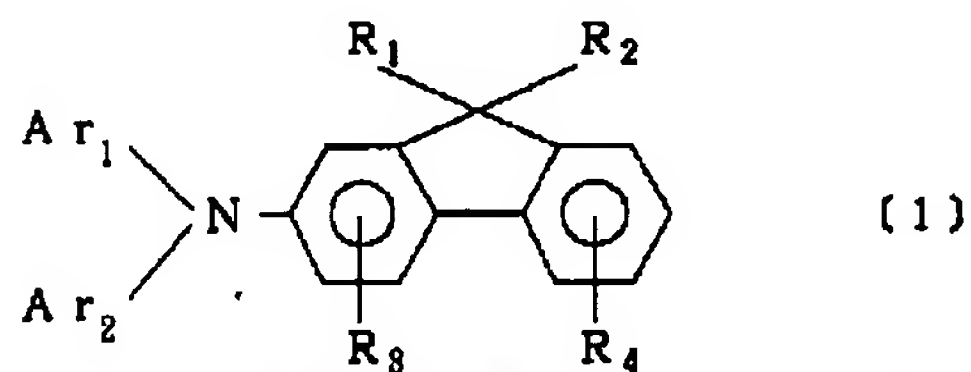


(式中、R₁ ないし R₄ はアルキル基、アラルキル基等を示す。Ar₁ 及び Ar₂ は芳香環基または複素環基を示し、Ar₁ 及び Ar₂ の少なくとも一方は、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基及びアラルキ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式〔1〕で示されるフルオレン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体、

【化1】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基または芳香環基を示す。 R_3 及び R_4 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。 Ar_1 及び Ar_2 は置換基 X を少なくとも2つ有する芳香環基または複素環基を示し、 X はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。)

【請求項2】 請求項1記載の電子写真感光体を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項3】 請求項1記載の電子写真感光体を有し、かつリモート端末からの画像情報を受信する受信手段を有することを特徴とするファクシミリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電性化合物を有する電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛及びカドミウム等を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。これらはある程度の基礎特性は備えてはいるが、成膜性が困難である、可塑性が悪い、製造コストが高い等問題がある。更に無機光導電性材料は一般的に毒性が強く、製造上並びに取り扱い上にも大きな制約があった。

【0003】 一方、有機光導電性化合物を主成分とする有機感光体は、無機感光体の上記欠点を補う等多くの利点を有し近年注目を集めており、これまで数多くの提案がされいくつか実用化されてきている。

【0004】 このような有機感光体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールに代表される光導電性ポリマー等と、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする電子写真感光体が提案されている。これらの有機光導電性ポリマーは、無機光導電性ポリマーに比べ軽量性、成膜性等の点では優れているが、感度、耐久性、環境変化による安定性等の面で無機光導電性物質に比べて劣ってお

り必ずしも満足できるものではない。

【0005】 一方電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体が、従来の有機感光体の欠点とされていた感度や耐久性に著しい改善をもたらした。このような機能分離型感光体は、電荷発生物質と電荷輸送物質の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作成できるという利点を有している。

【0006】 電荷発生物質としては、種々のアゾ顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクエアリック酸染料、ピリリウム塩系色素等が知られている。その中でもアゾ顔料は耐光性が強い、電荷発生能力が大きい、材料合成が容易等の点から多くの構造が提唱されている。

【0007】 一方電荷輸送物質としては、例えば特公昭52-4188号公報のピラゾリン化合物、特公昭55-42380号公報及び特開昭55-52063号公報のピラゾン化合物、特公昭58-32372号公報及び特開昭61-132955号公報のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報及び特開昭58-198043号公報のスチルベン化合物等が知られている。

【0008】 これらの電荷輸送物質に要求されることは、(1) 光、熱に対して安定であること (2) コロナ放電により発生するオゾン、 NO_x 、硝酸等に対して安定であること (3) 高い電荷輸送能を有すること (4) 有機溶剤、結着剤との相溶性が高いこと (5) 製造が容易で安価であること等が挙げられる。しかし従来の低分子の有機化合物を用いた電荷輸送物質は、上記の要求の一部は満足するが全て高いレベルで満足するものはない。

【0009】 また複写機等内で感光体を長期保存することにより、電荷輸送層がヒビ割れたり、電荷輸送物質が結晶化、相分離するという現象が起こり、画像欠陥となることがあり、改善すべき点も多い。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、先に述べた電荷輸送化合物に要求される特性を十分満足した有機光導電性化合物を提供することにより従来の感光体の持つ種々の欠点を解消することである。

【0011】 即ち第一に大きな感度を有し、しかも繰り返し使用時の電位が安定に維持出来る電子写真感光体を提供することにある。

【0012】 第二に複写機等内に長期保存しても感光層のヒビ割れや電荷輸送物質の結晶化の起こらない電子写真感光体を提供することにある。

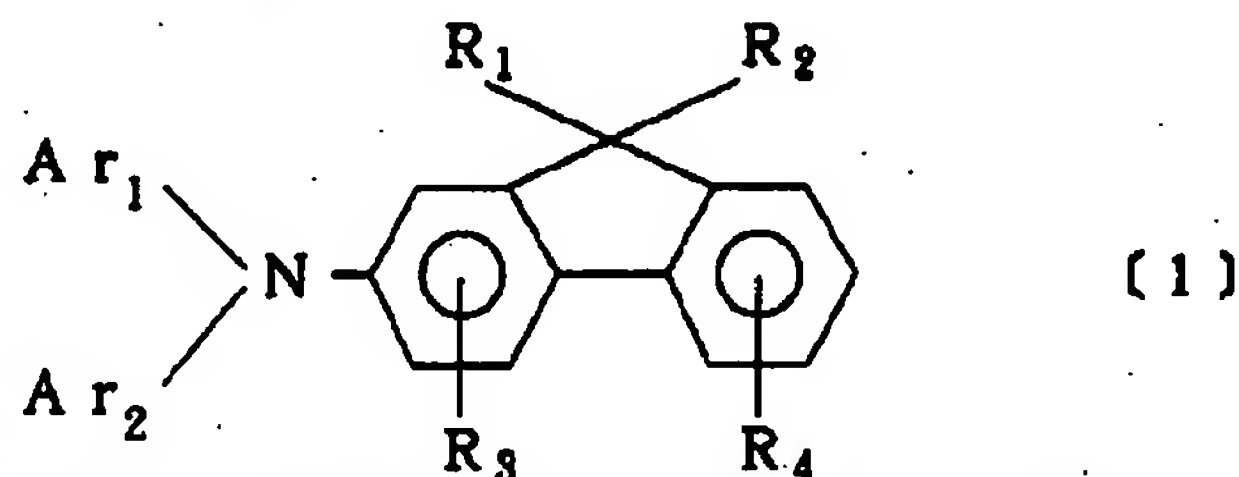
【0013】 第三に製造が容易でかつ安価に提供できる新規な有機光導電性化合物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記高感度、高耐久な電子写真感光体を提供する有機光導電性化

合物について鋭意研究した結果特定のフルオレン化合物が好適であることを見出し本発明に至った。

【0015】即ち本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基または芳香環基を示す。 R_3 及び R_4 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。 Ar_1 及び Ar_2 は置換基 X を少なくとも2つ有する芳香環基または複素環基を示し、 X はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。) である。

【0017】一般式〔1〕において、 Ar_1 、 Ar_2 は置換基 X を少なくとも2つ以上有するアリール基、ナフチル基等の芳香環基、又はピリジン環、チオフェン環、フラン環等の複素環基を表わす。置換基 X はメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、又は水酸基を表わす。

【0018】 R_1 、 R_2 はメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、フェニル、ナフチル等の芳香環基、又は水素原子を

〔1〕で示されるフルオレン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体、

【0016】

【化2】

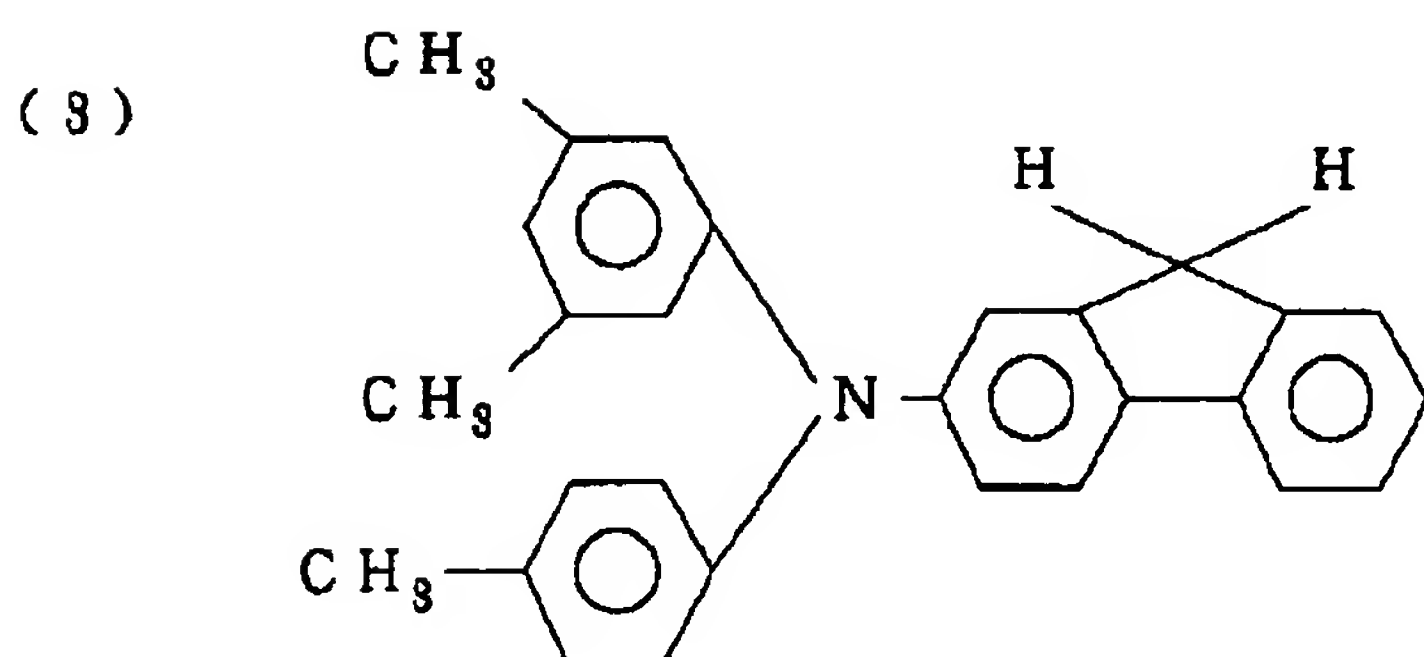
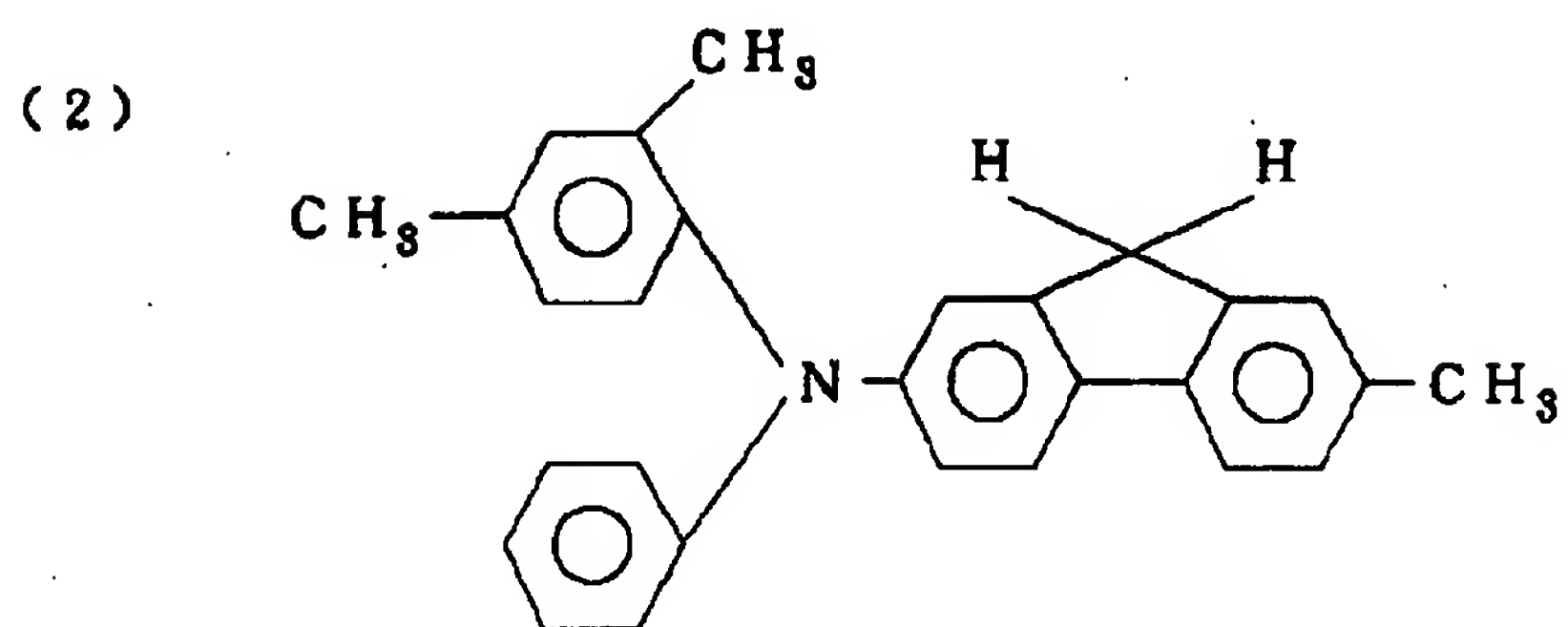
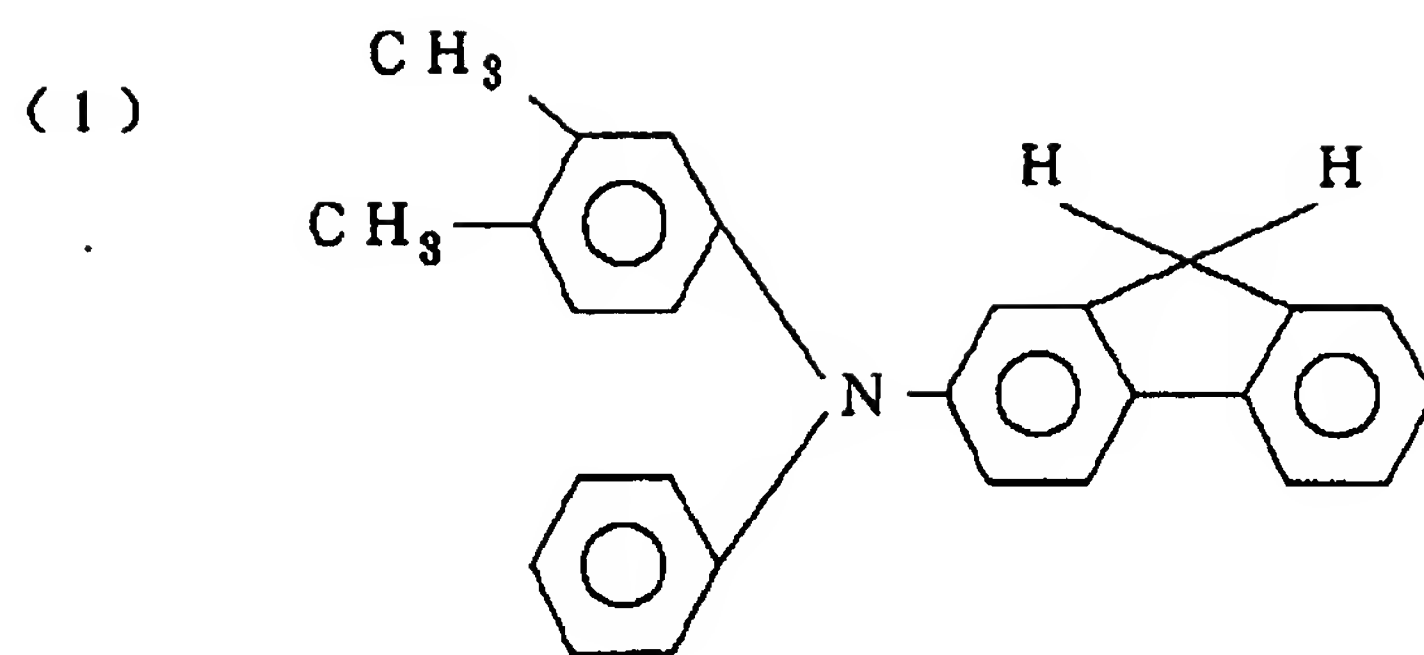
表わす。 R_3 及び R_4 はメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、水酸基又は水素原子を表す。

【0019】また R_1 ないし R_4 は各々置換基を有していても良く、有していてもよい置換基としてはメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、ナフトキシ等のアリールオキシ基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子があげられる。尚一般式〔1〕において、 R_1 と R_2 が同時にアルキル基である場合が特に好ましい。

【0020】以下に一般式〔1〕で示される化合物についてその代表例を挙げる。但しこれらの化合物に限定されるものではない。

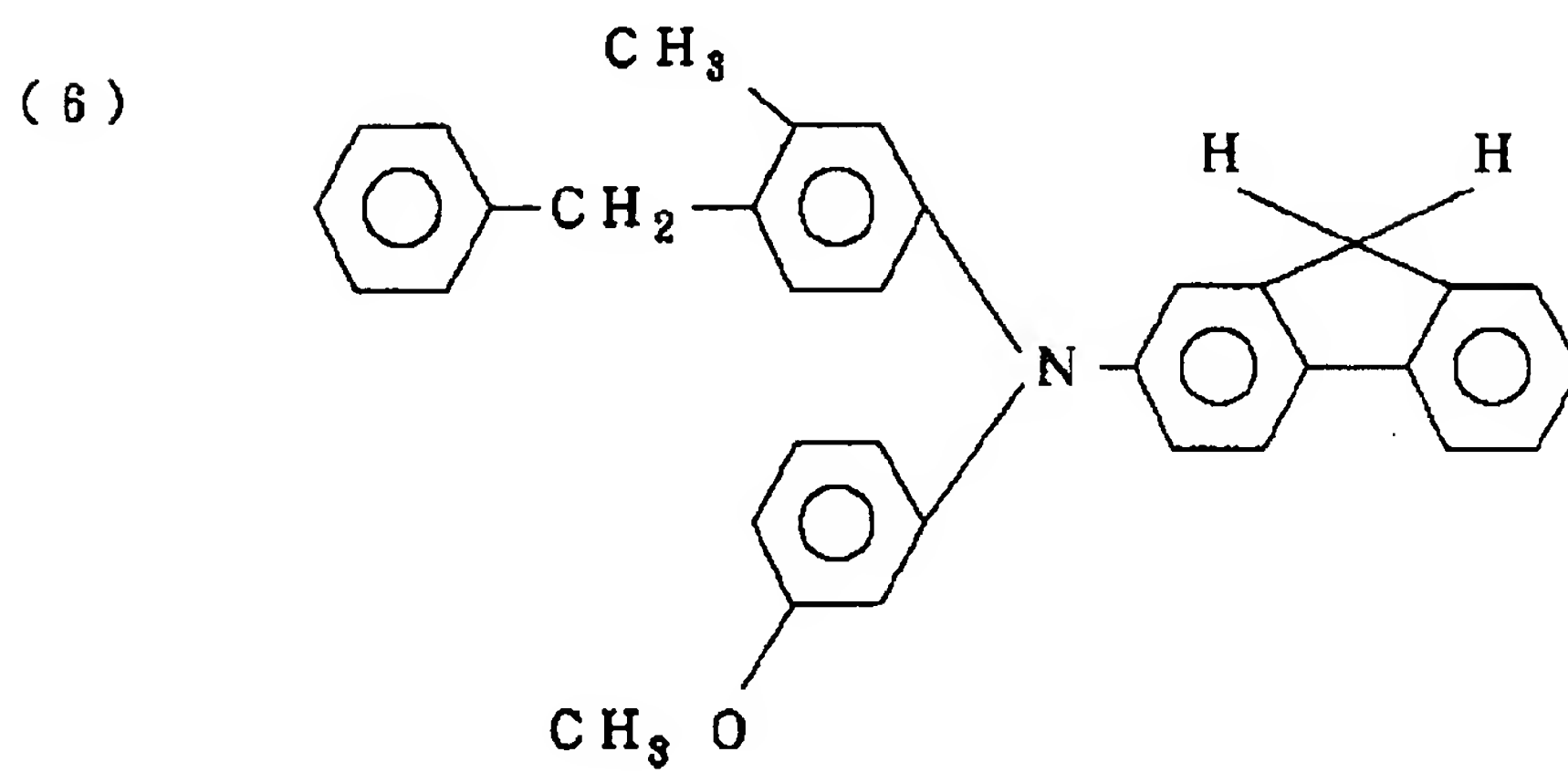
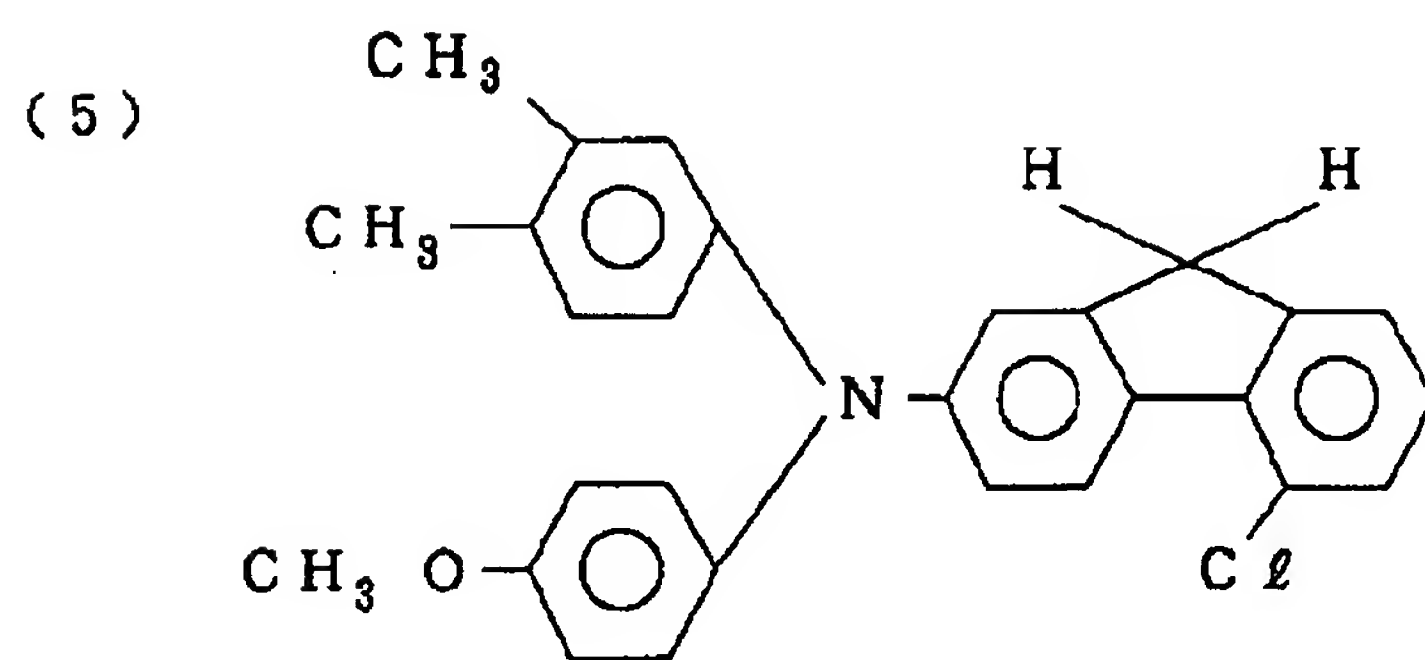
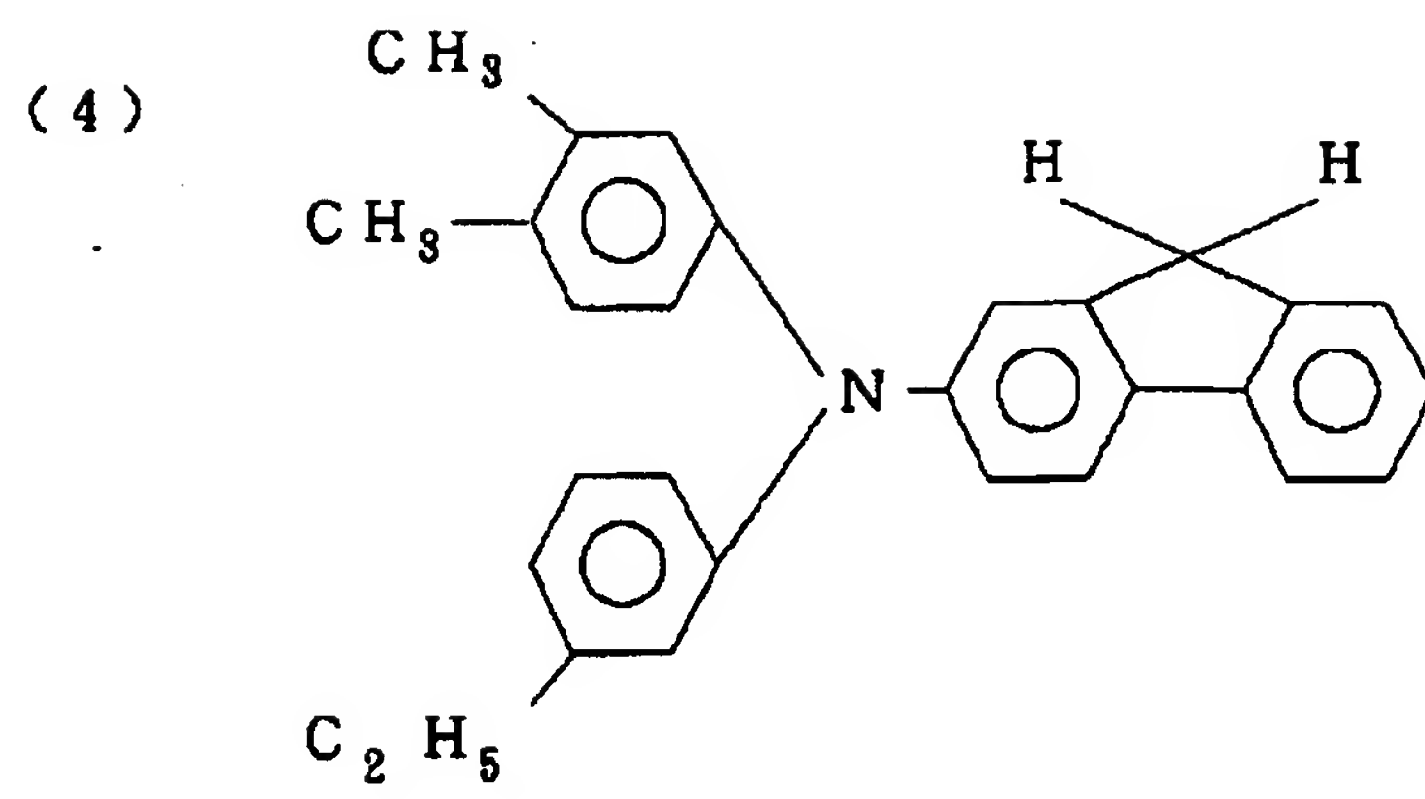
【0021】

【化3】



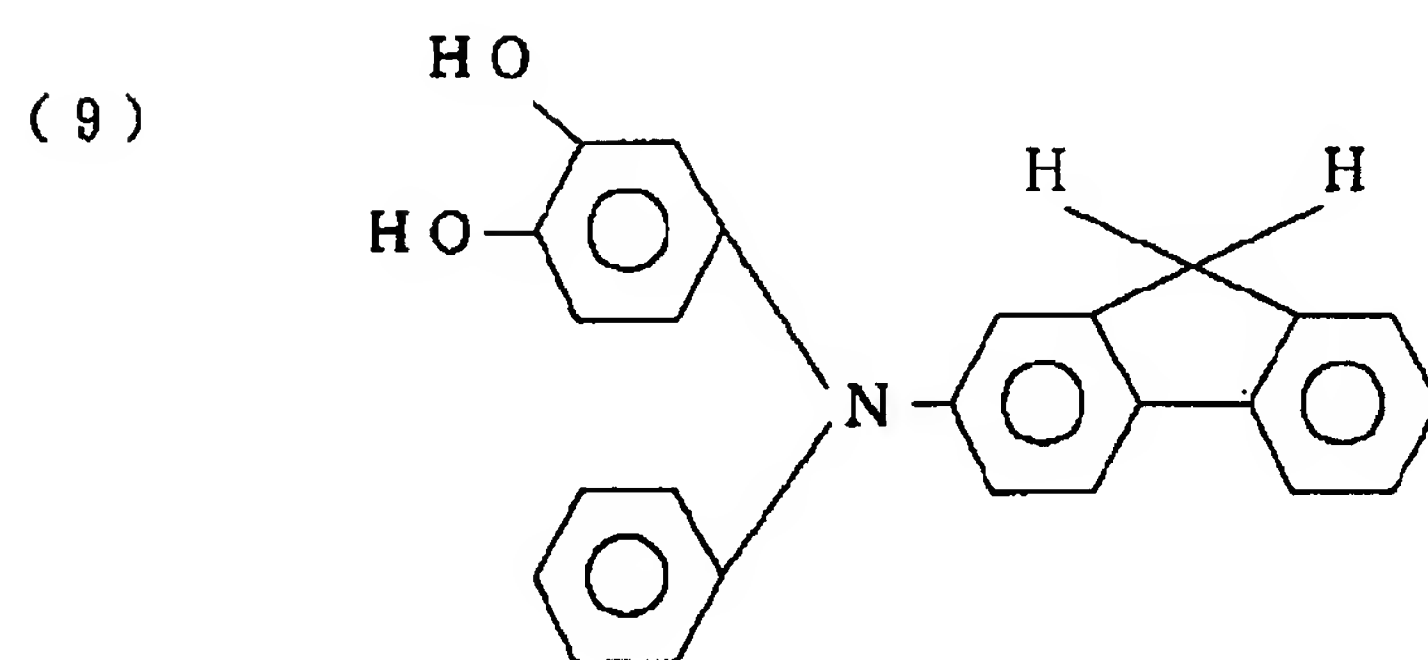
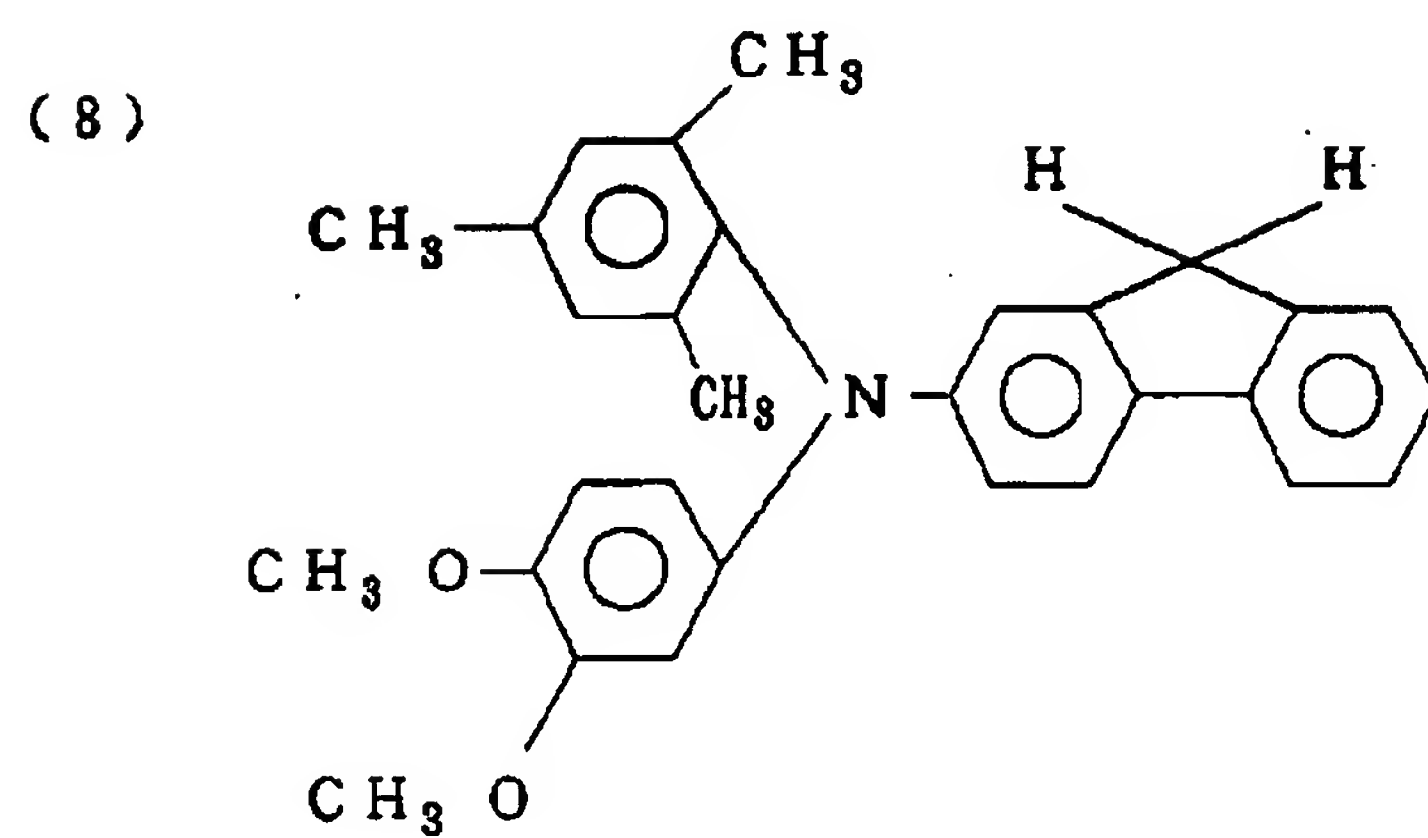
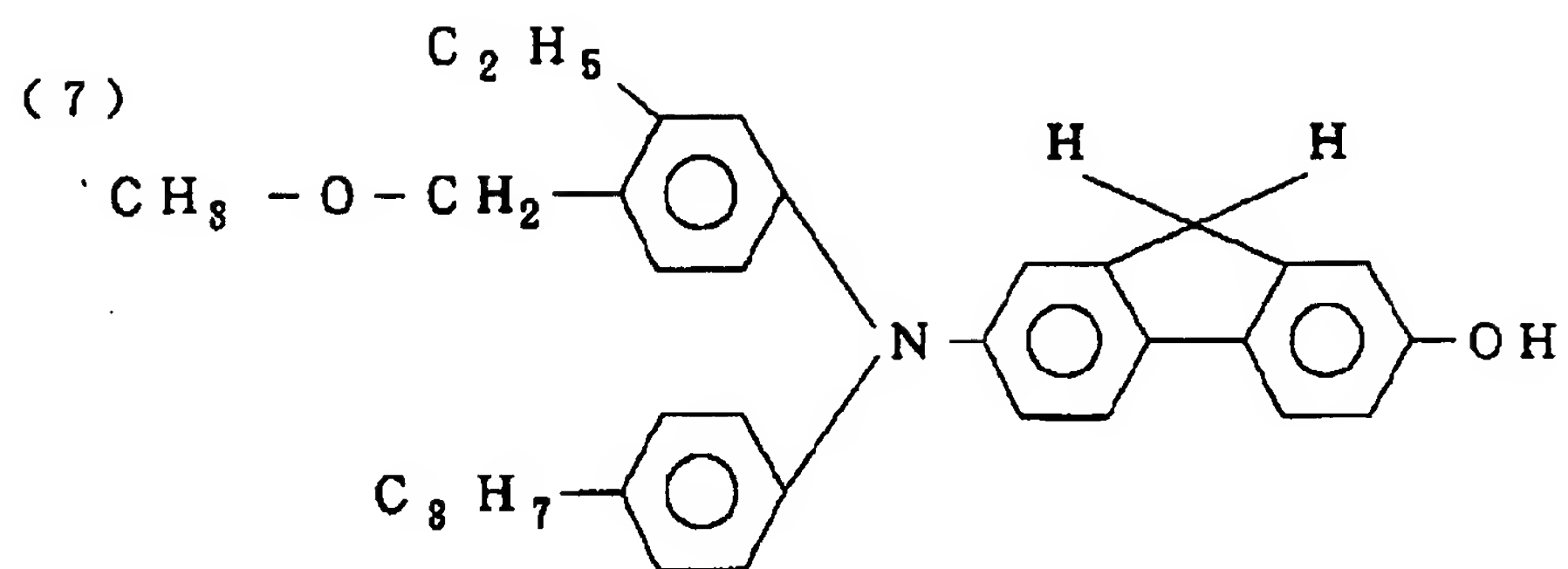
【0022】

【化4】



【0023】

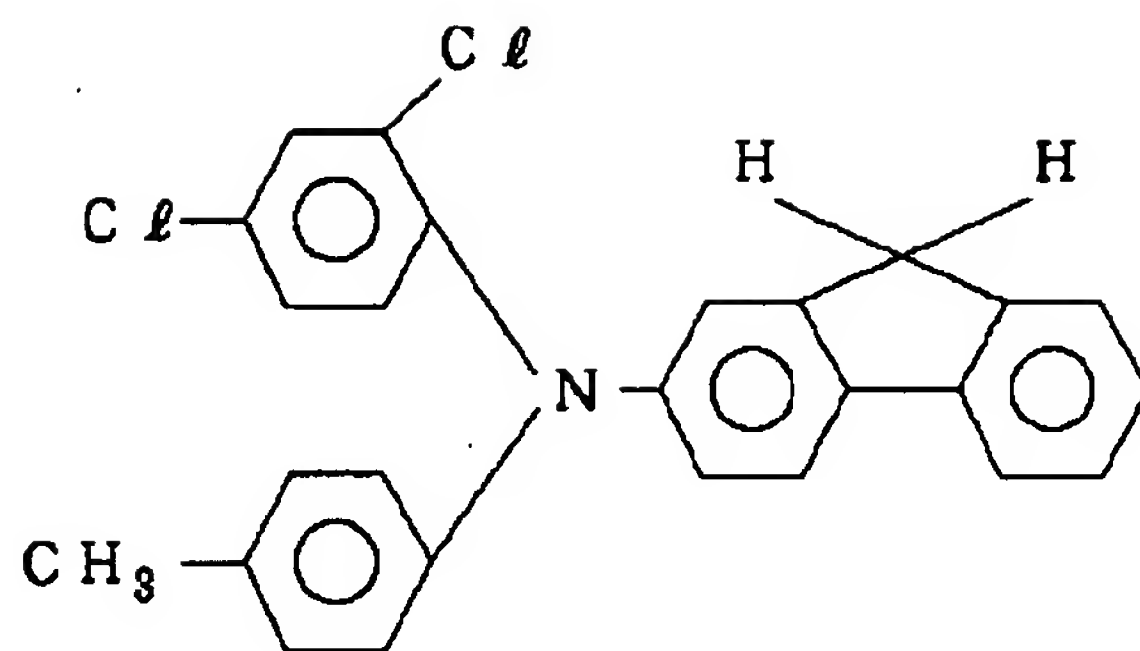
【化5】



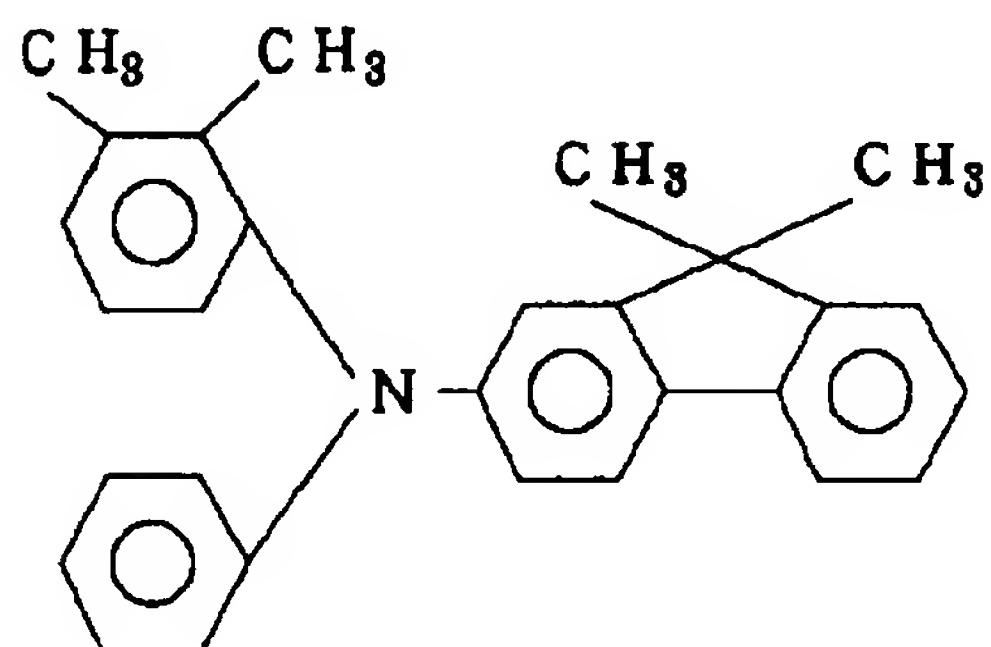
【0024】

【化6】

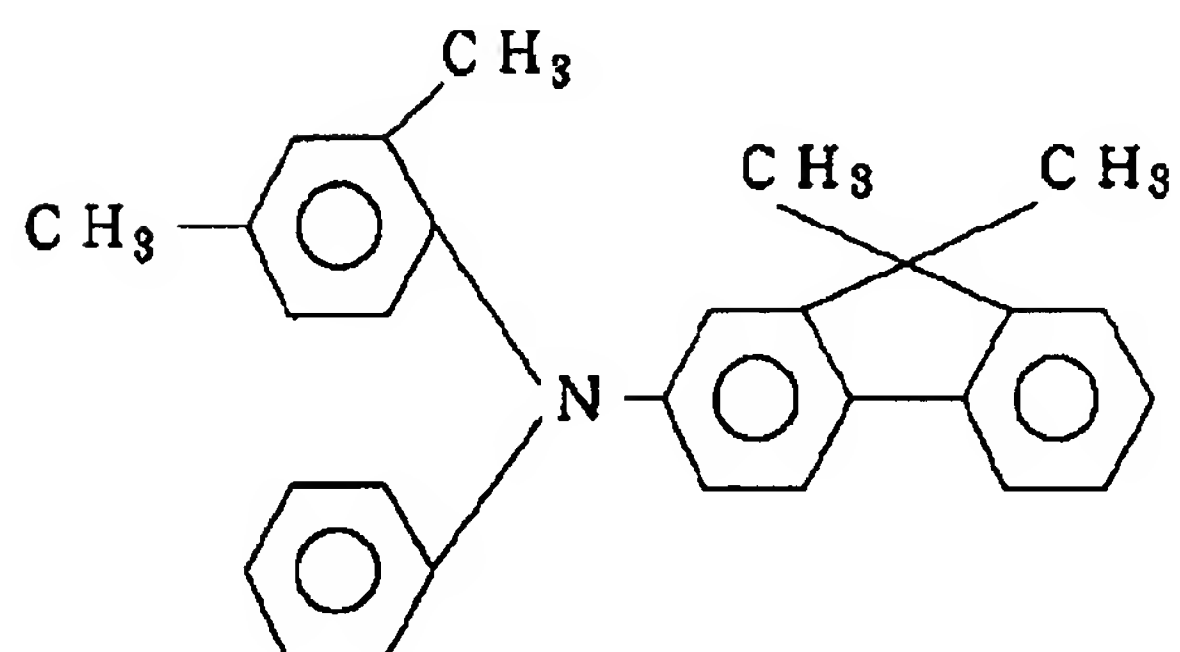
(10)



(11)



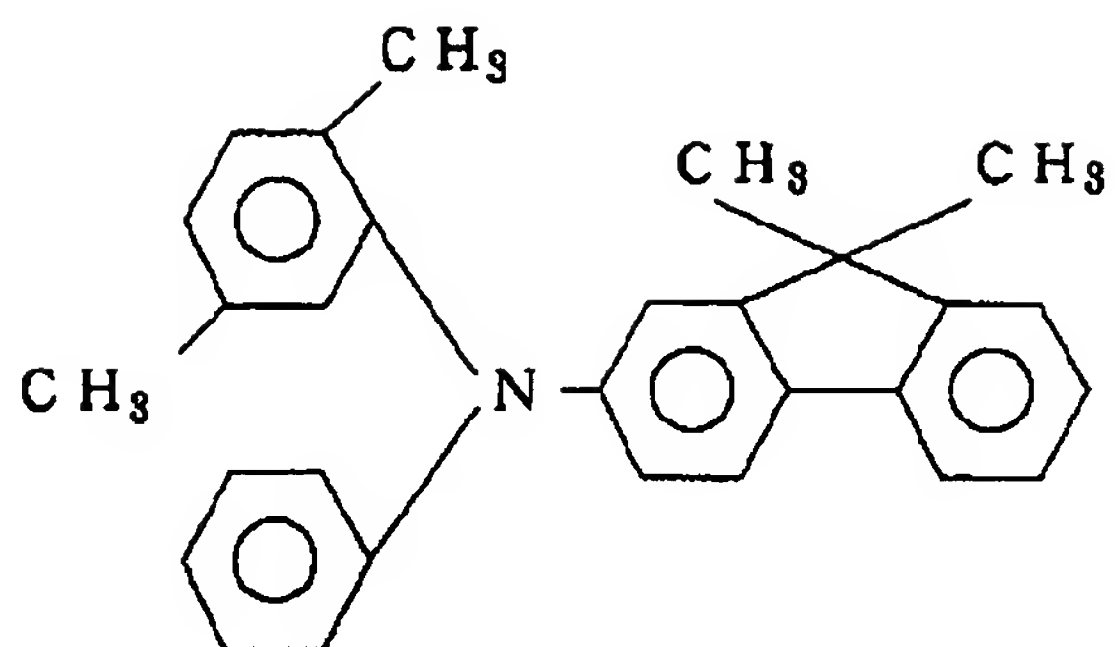
(12)



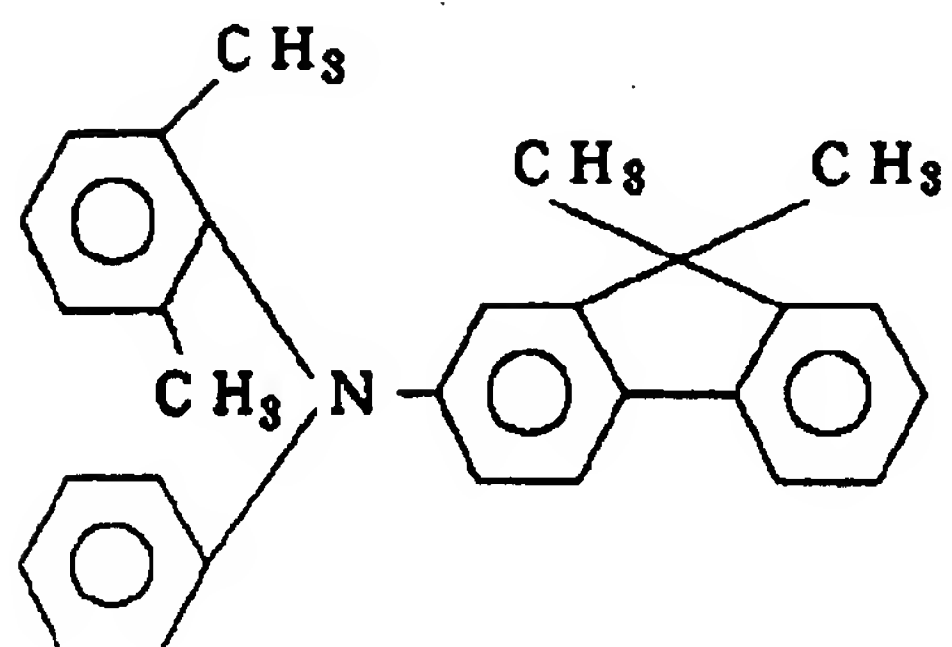
【0025】

【化7】

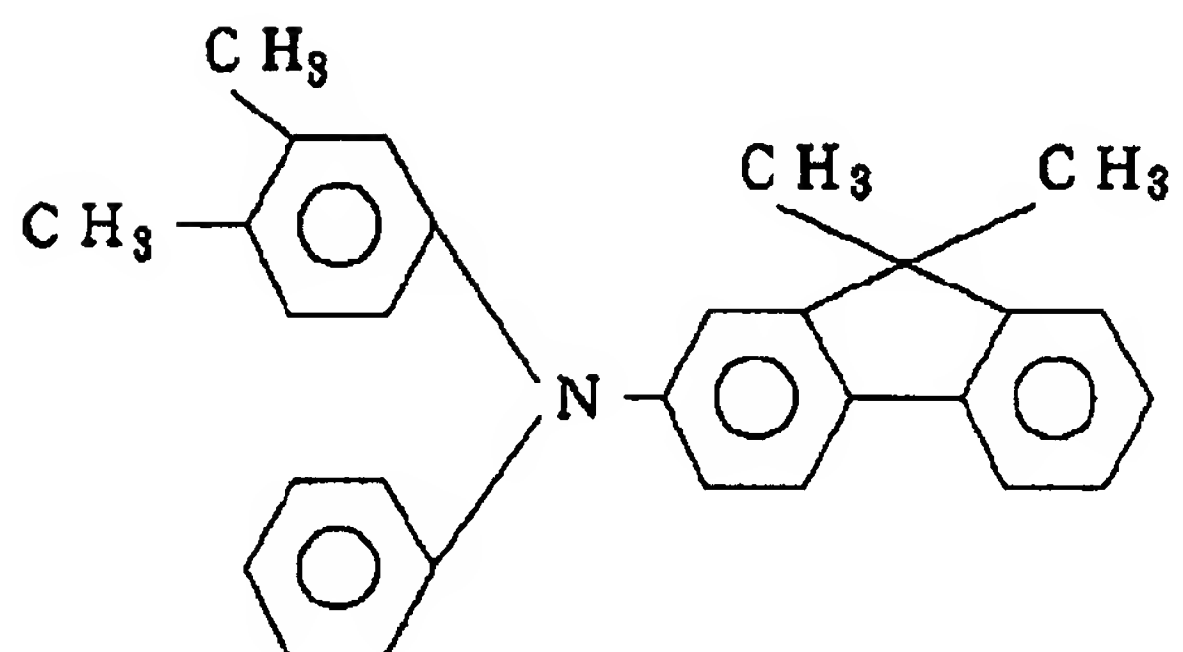
(13)



(14)

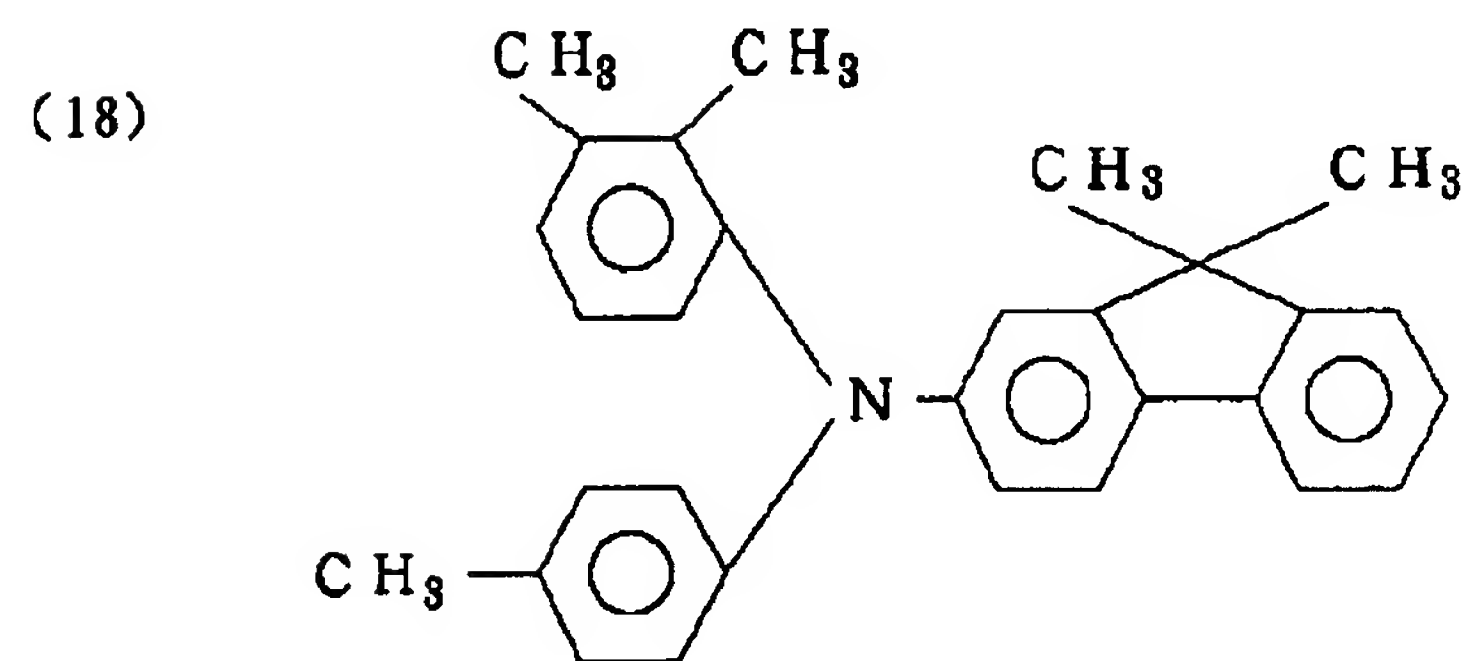
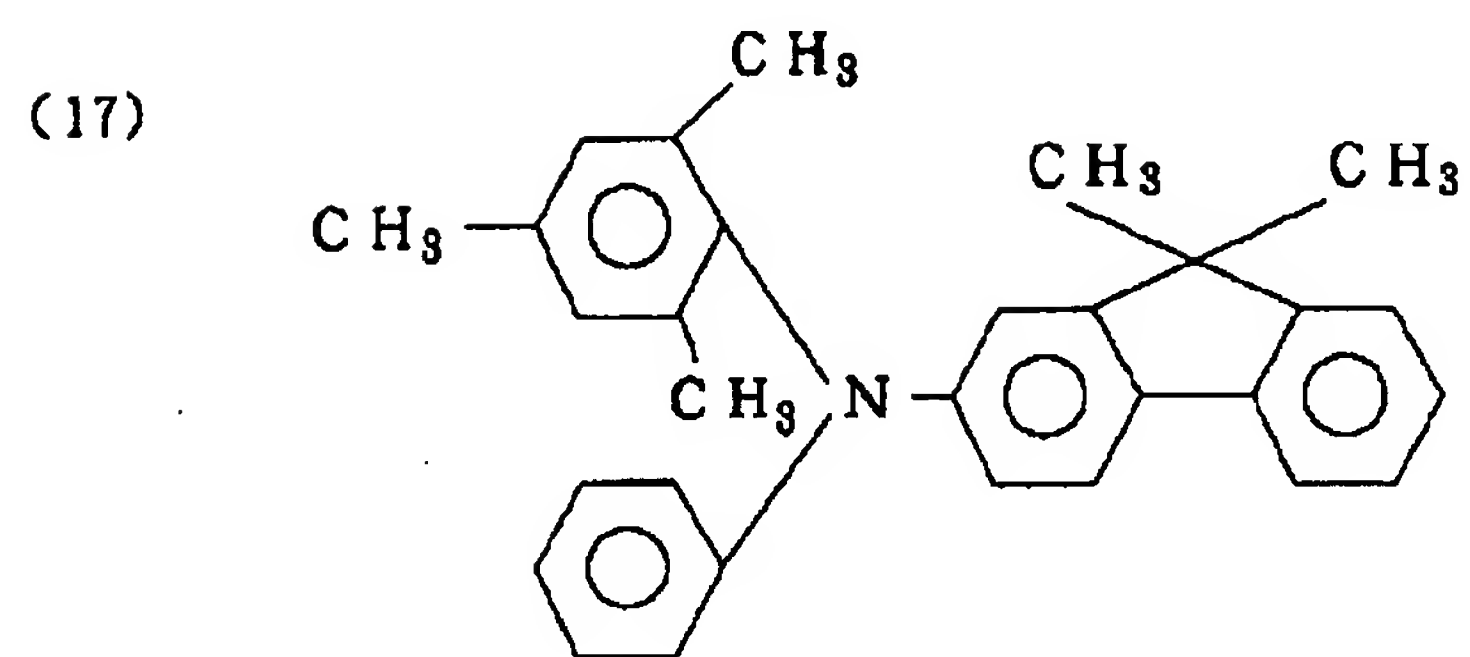
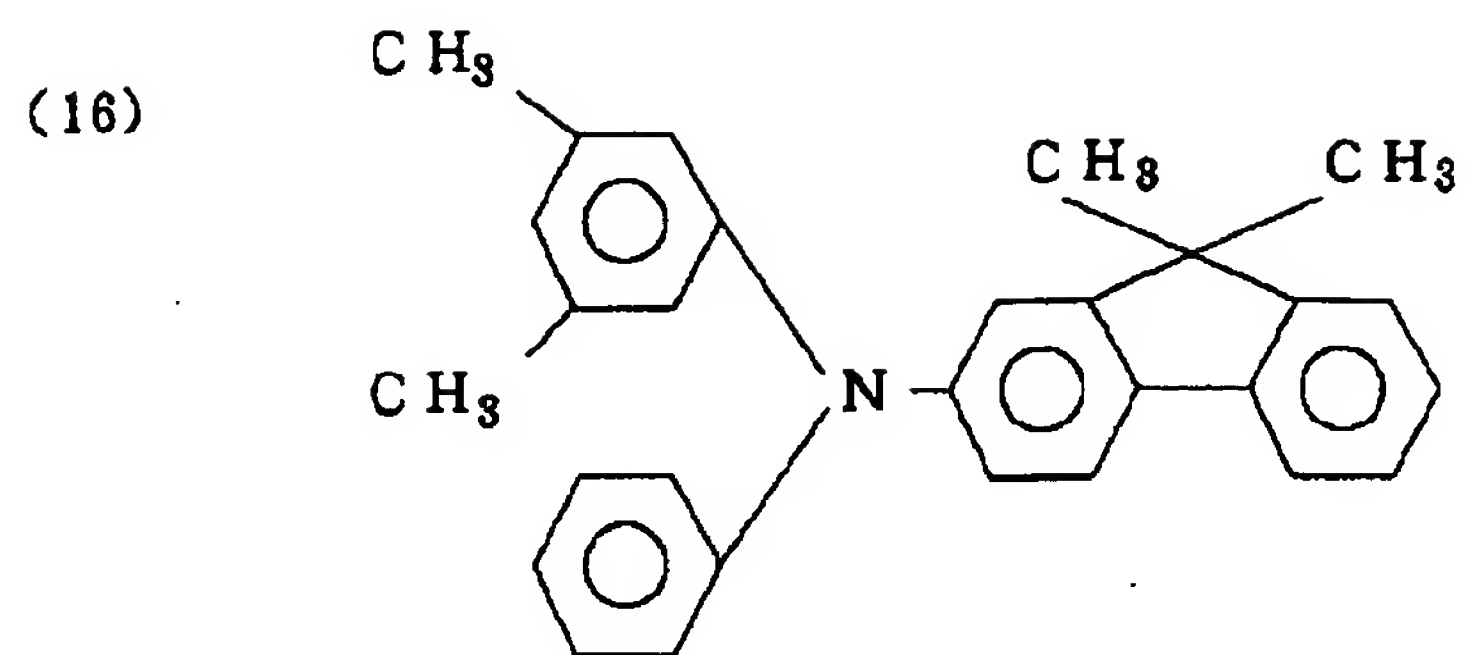


(15)



【0026】

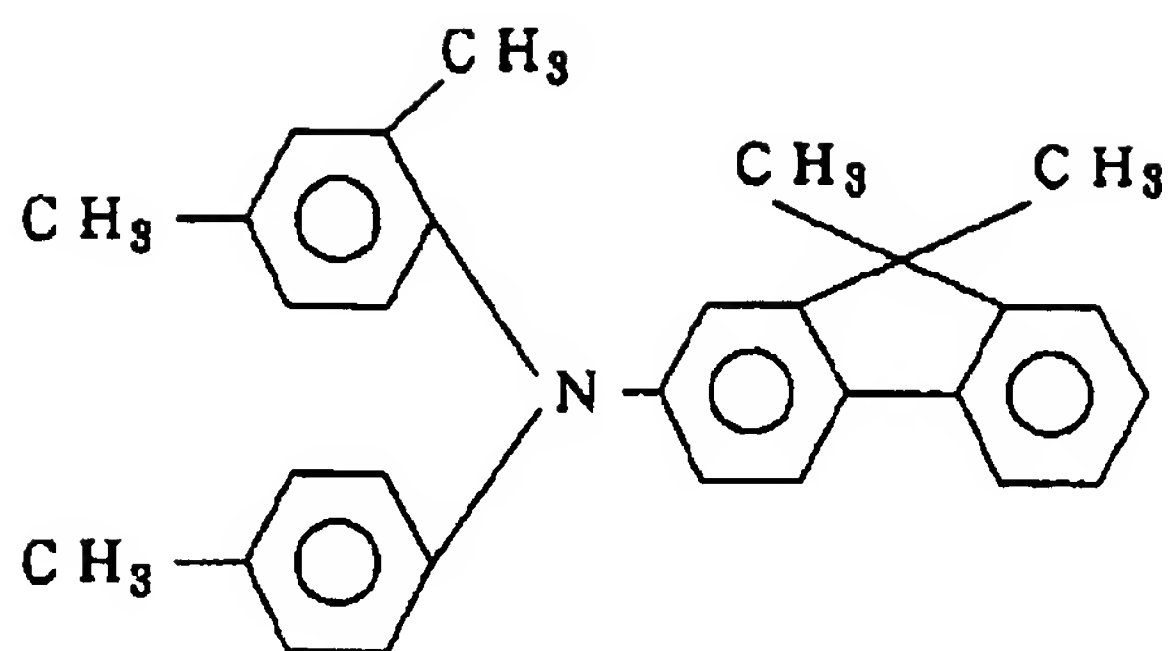
【化8】



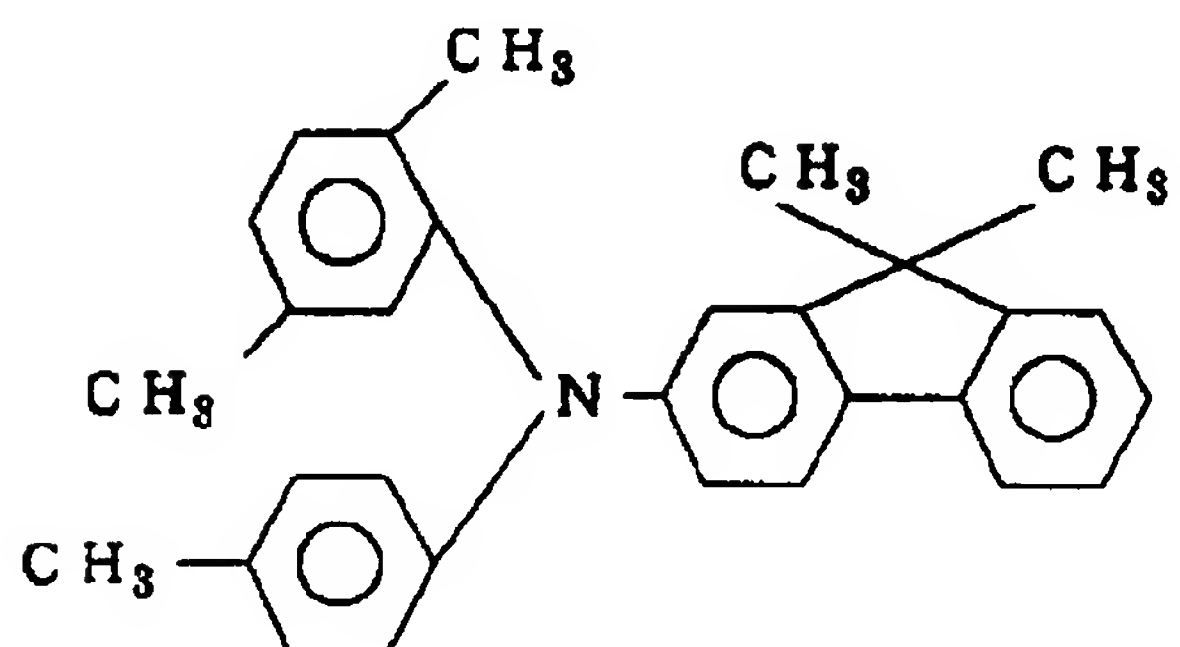
【0027】

【化9】

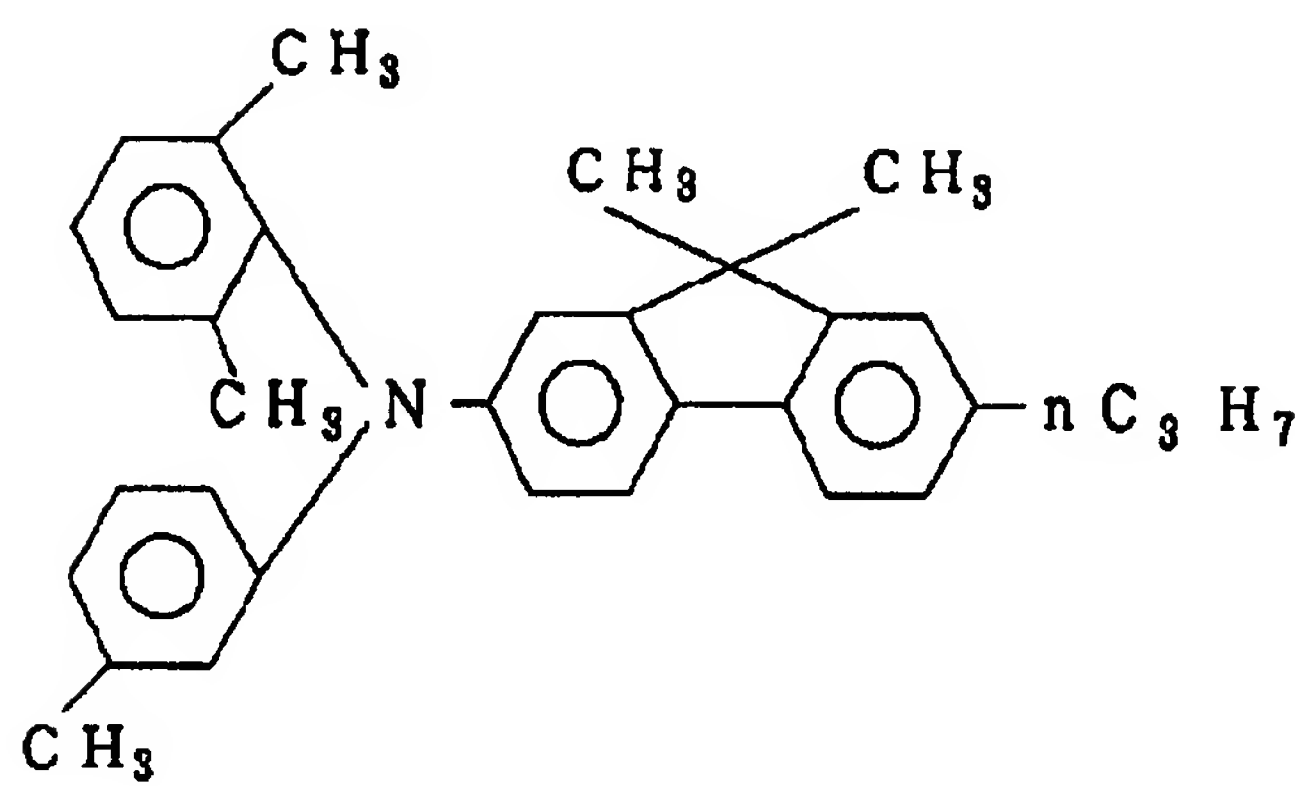
(19)



(20)

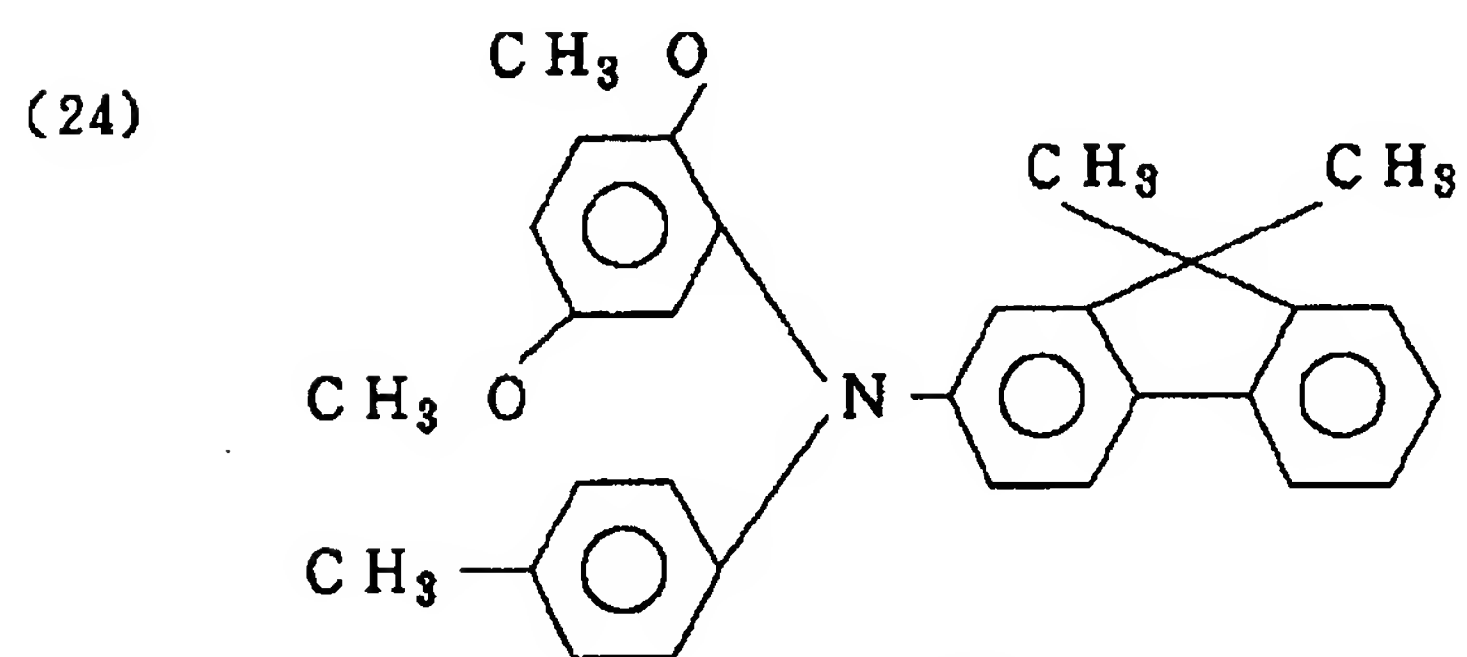
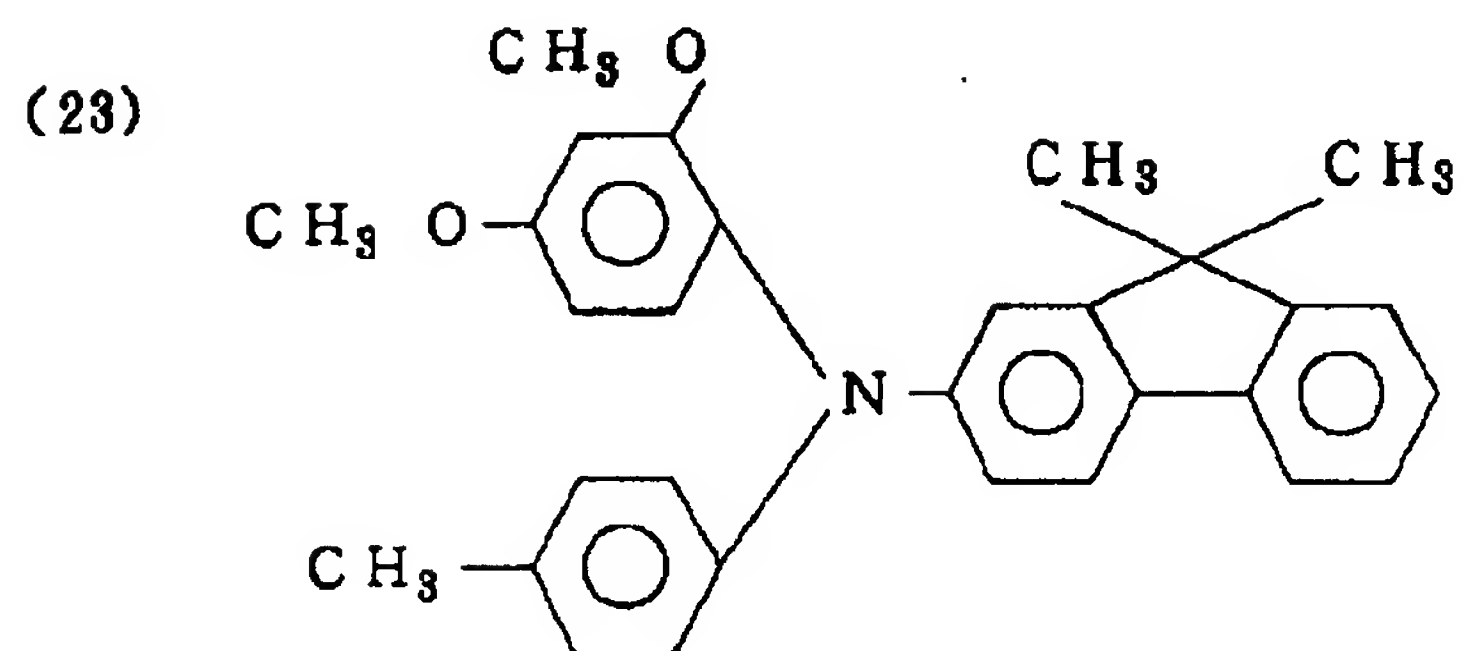
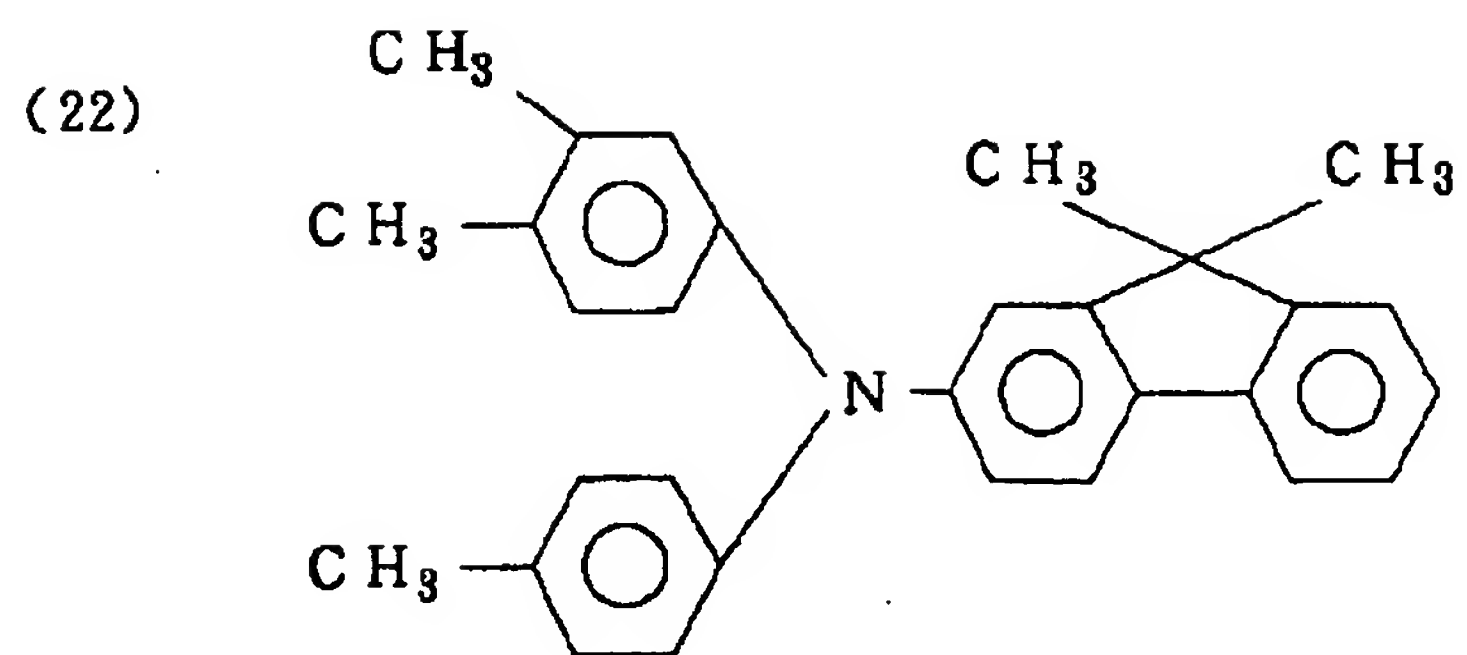


(21)



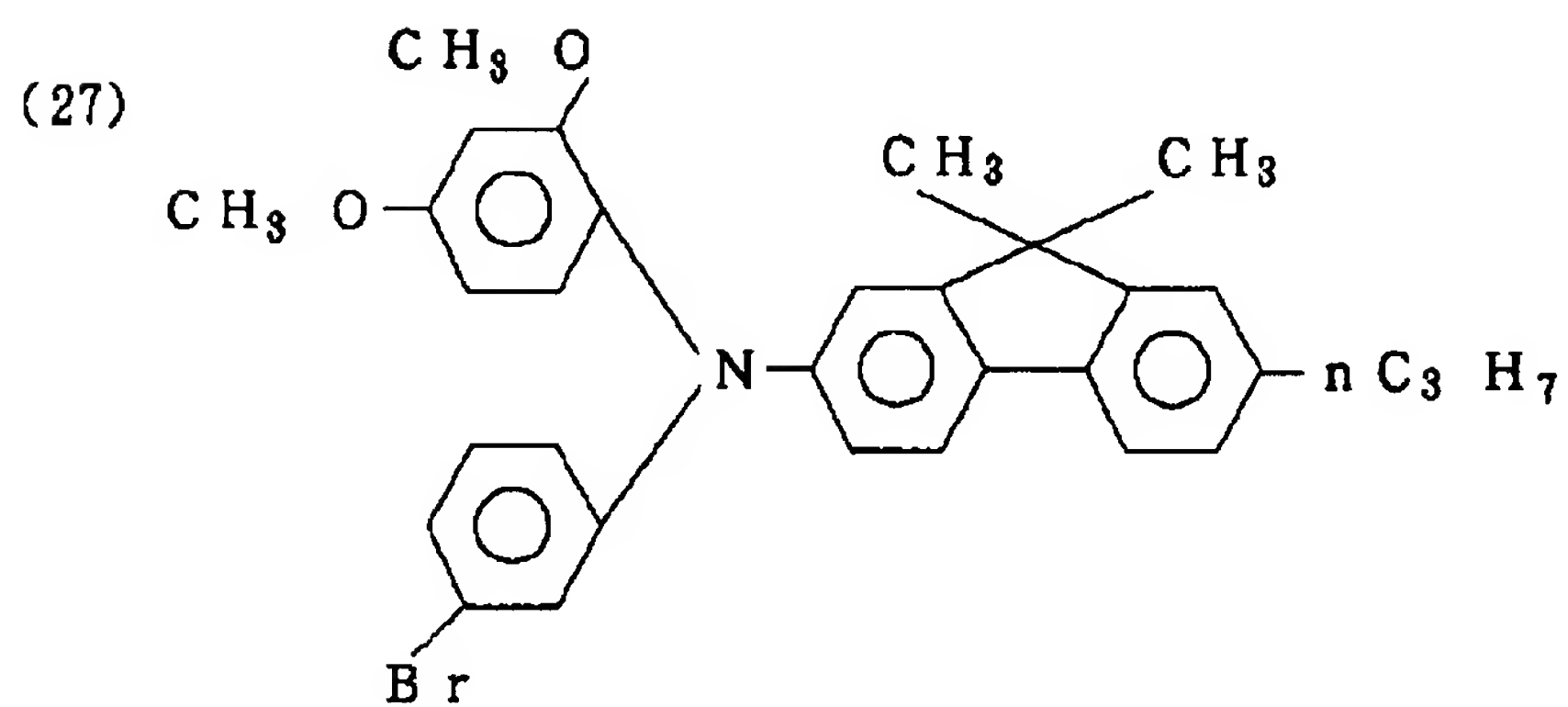
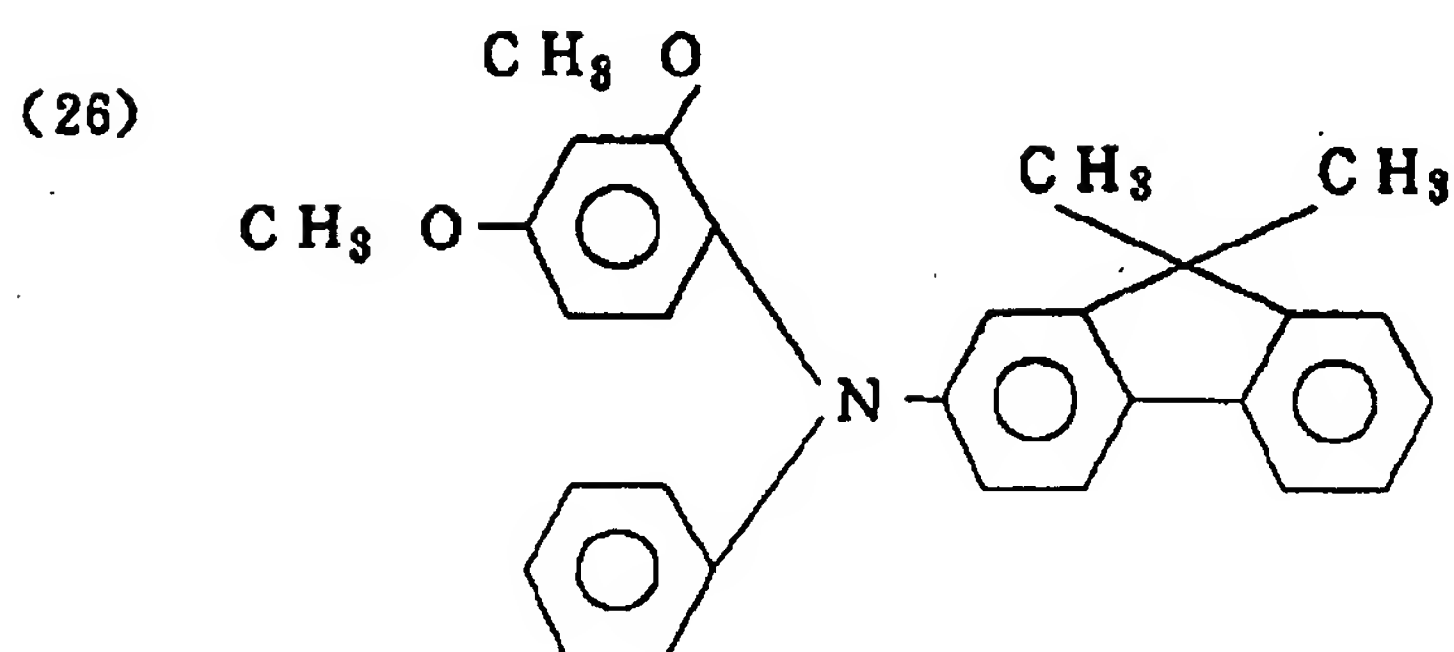
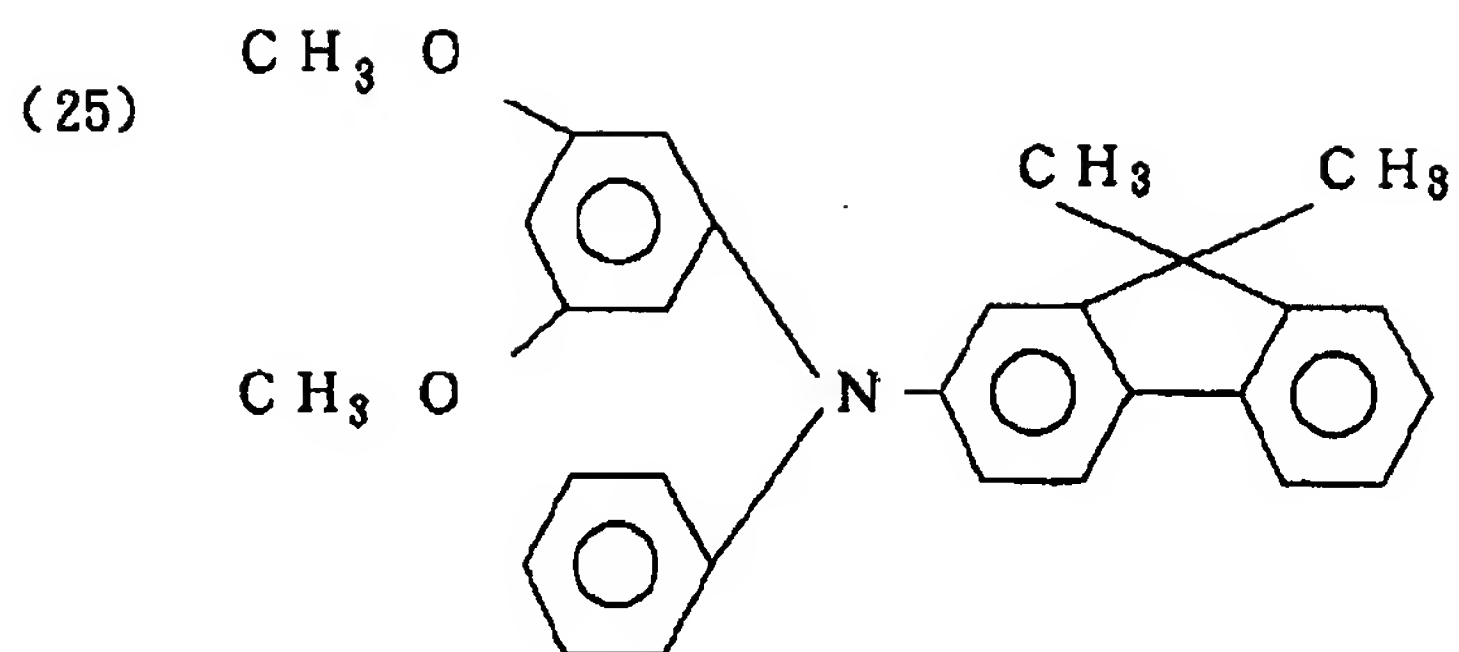
【0028】

【化10】



【0029】

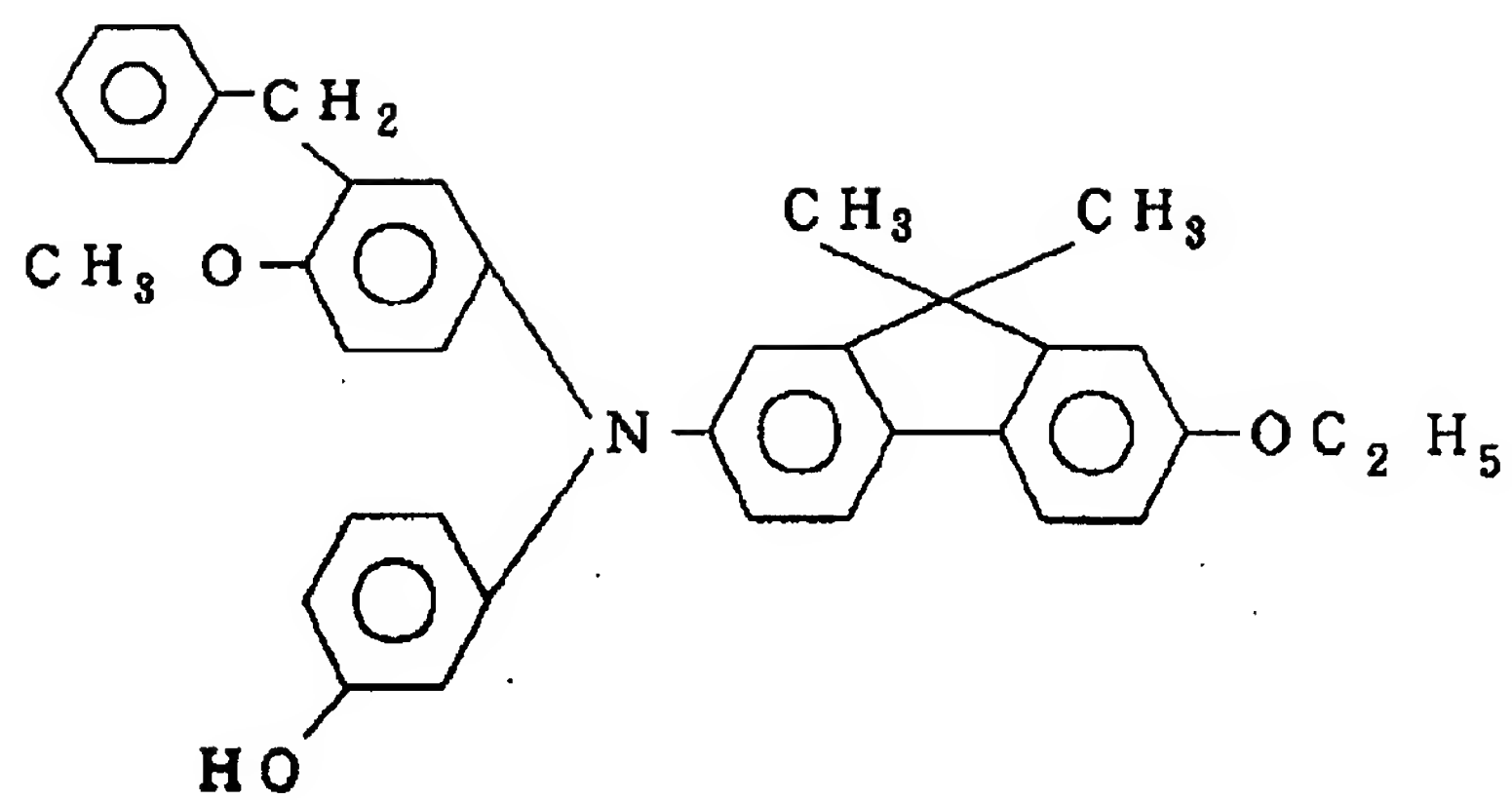
【化11】



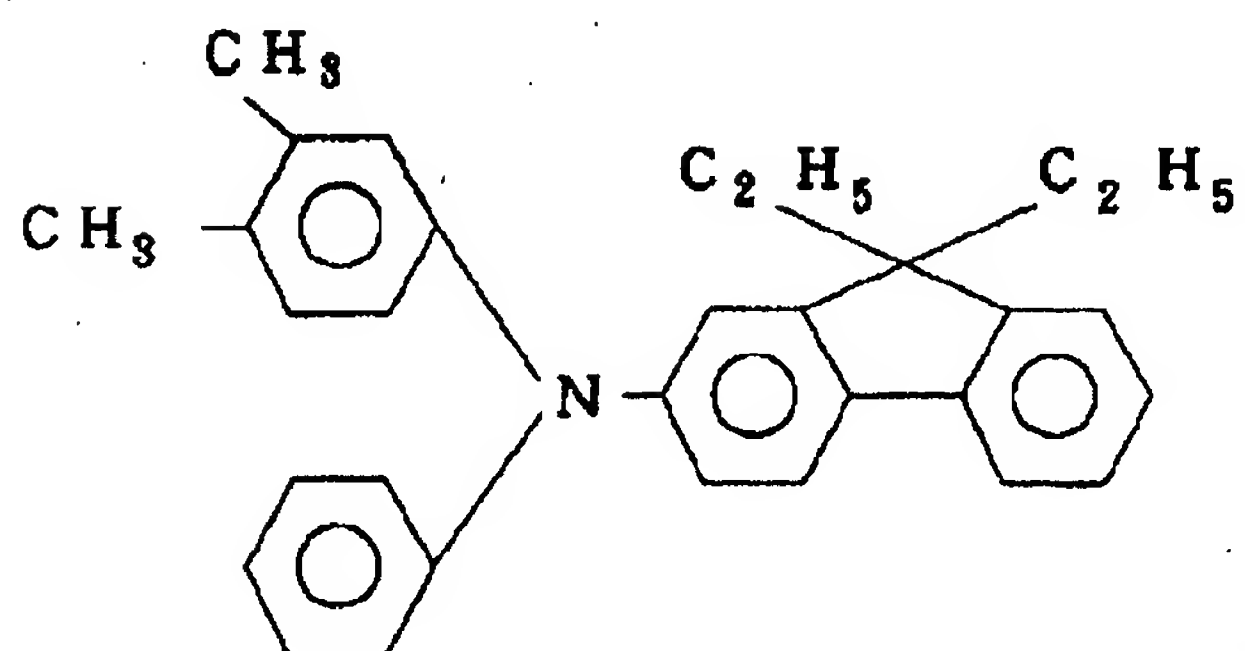
【0030】

【化12】

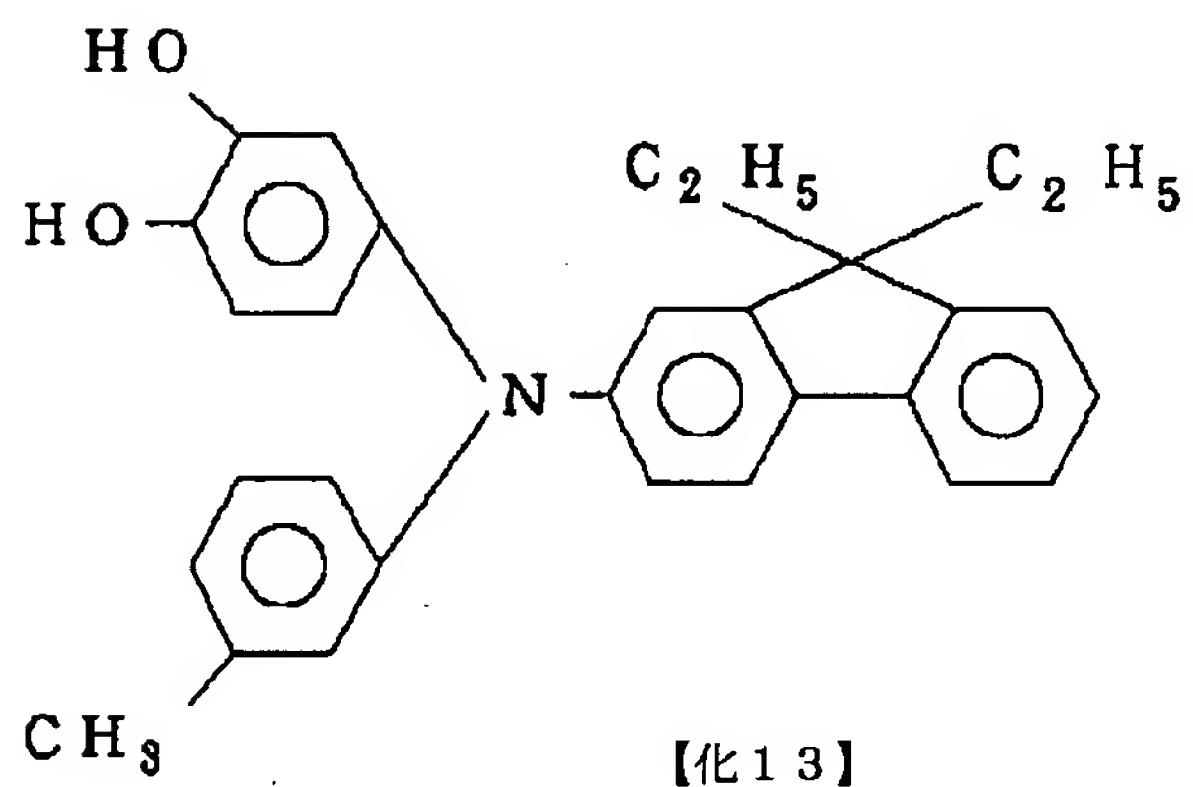
(28)



(29)



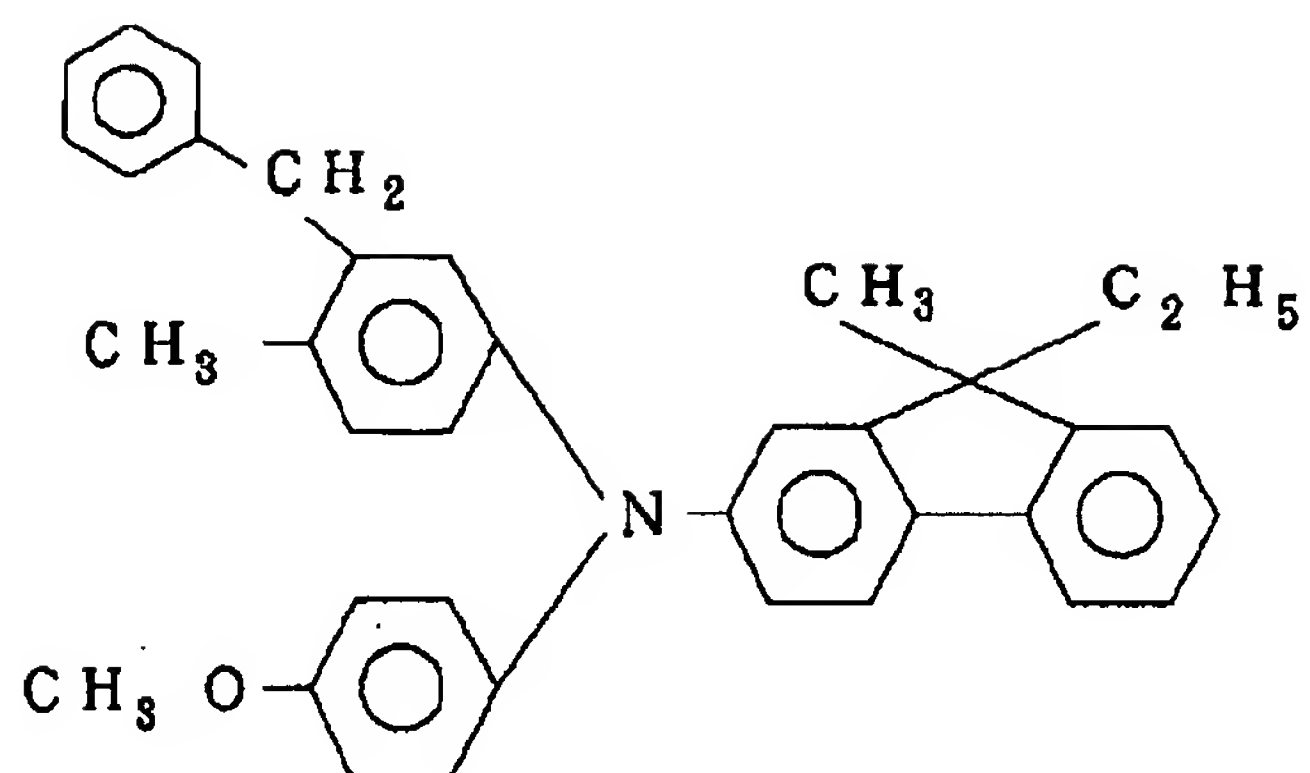
(30)



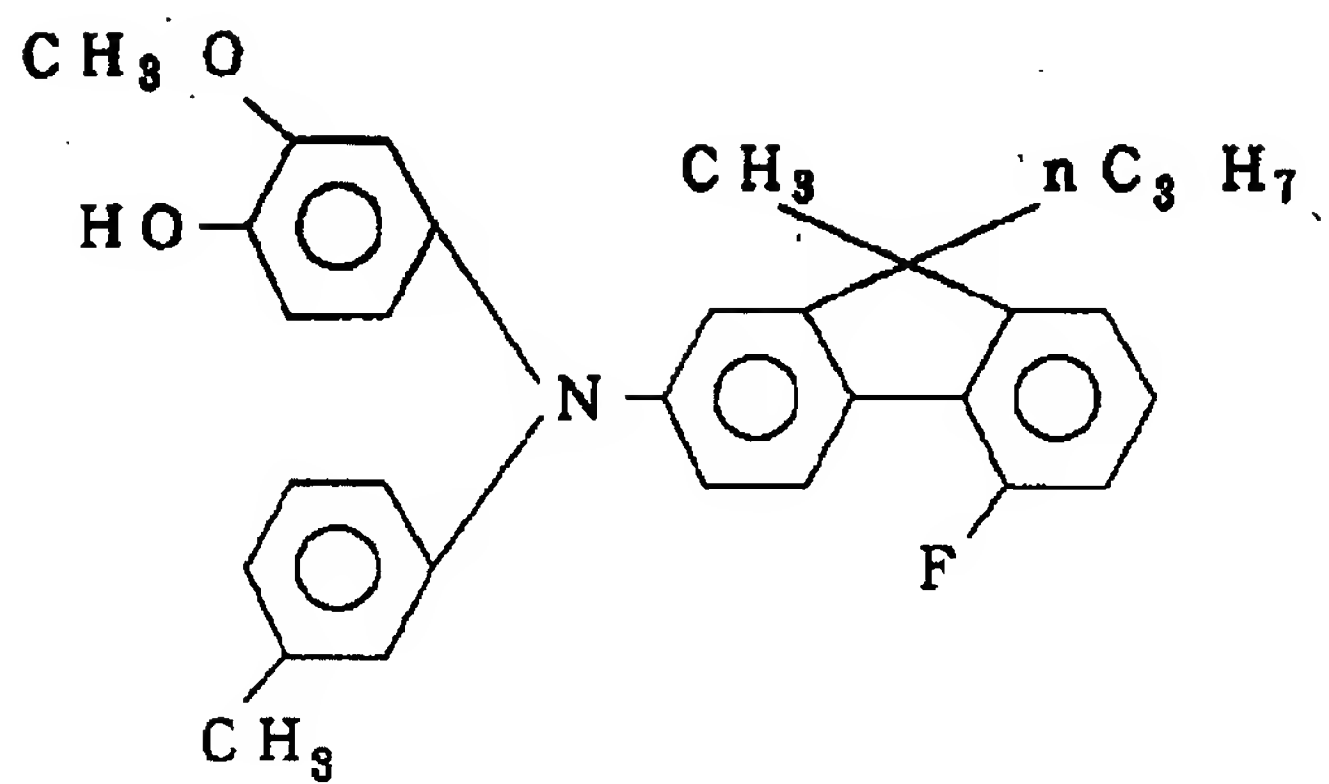
【0031】

【化13】

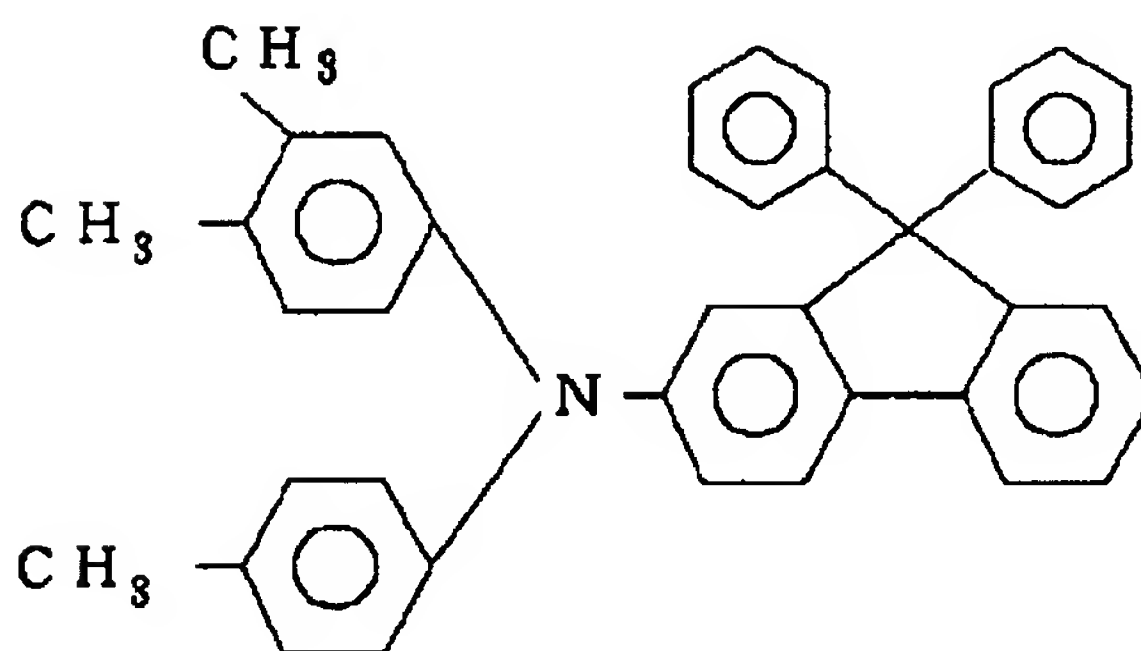
(31)



(32)



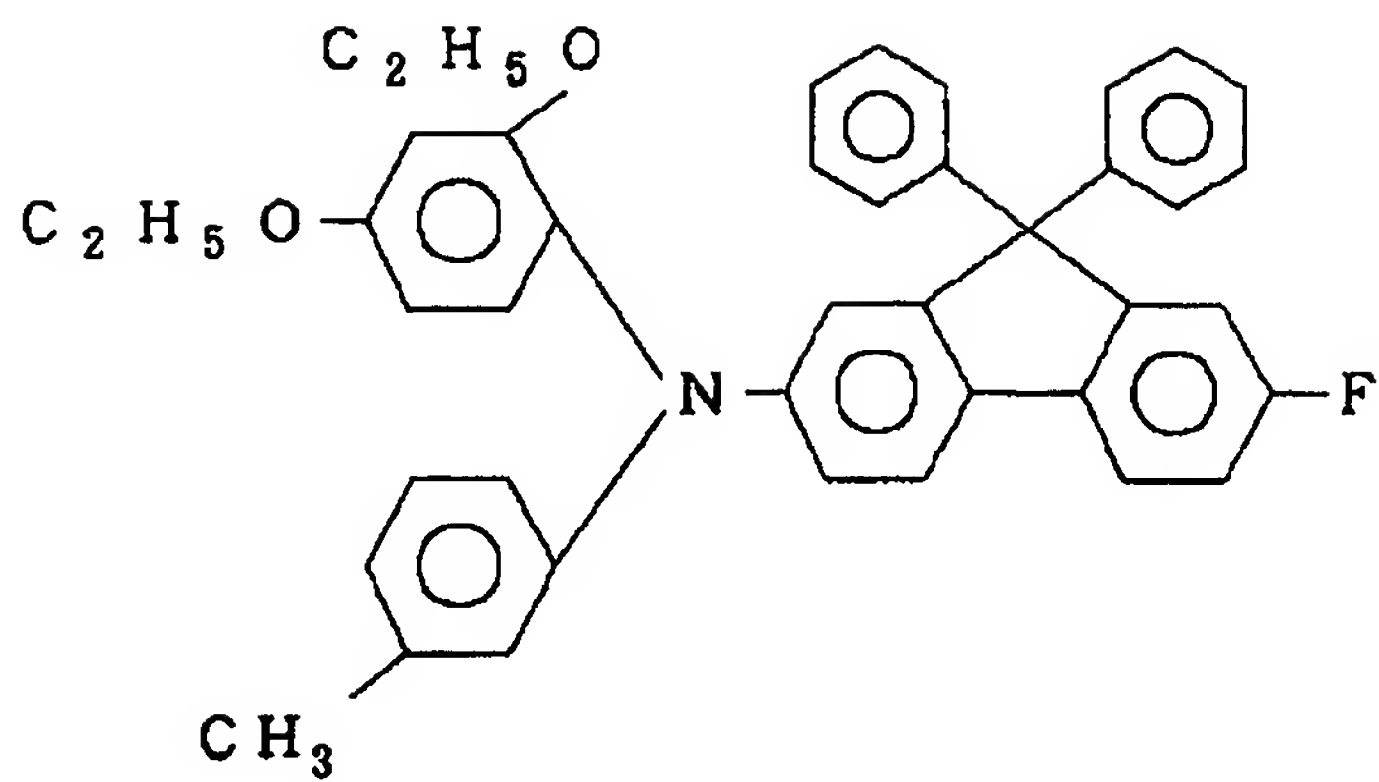
(33)



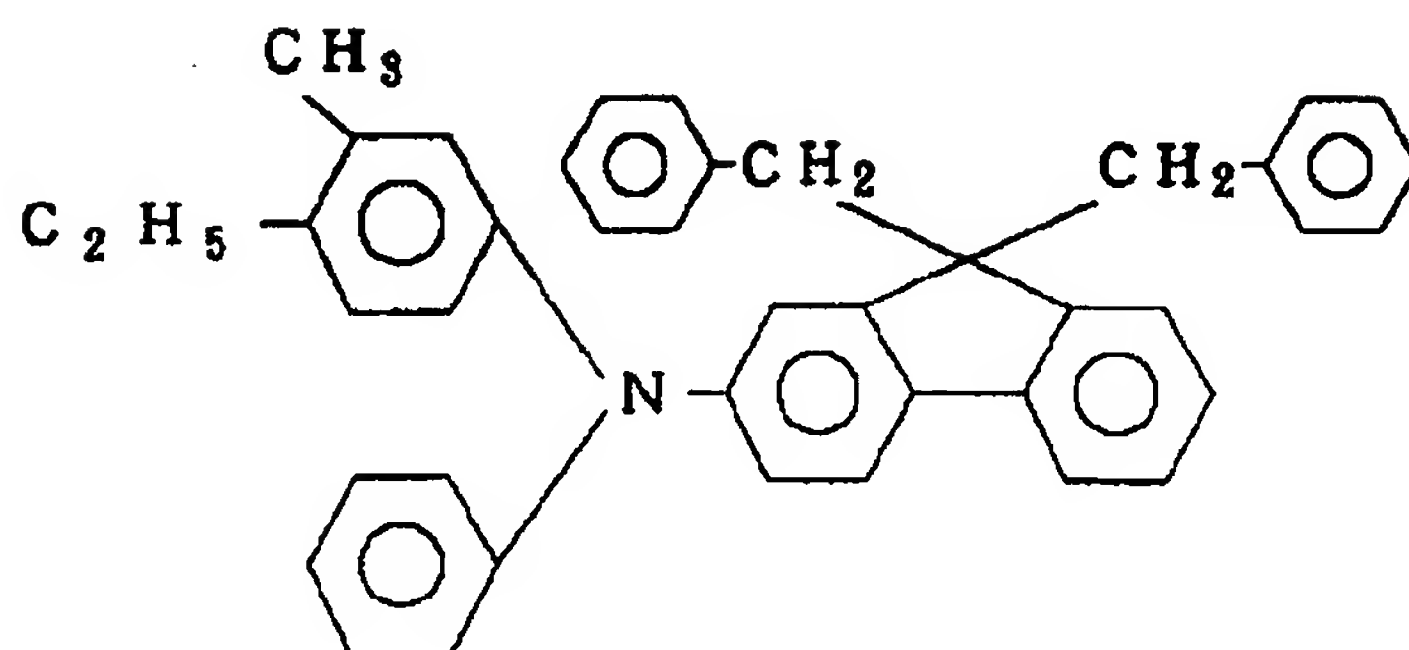
【0032】

【化14】

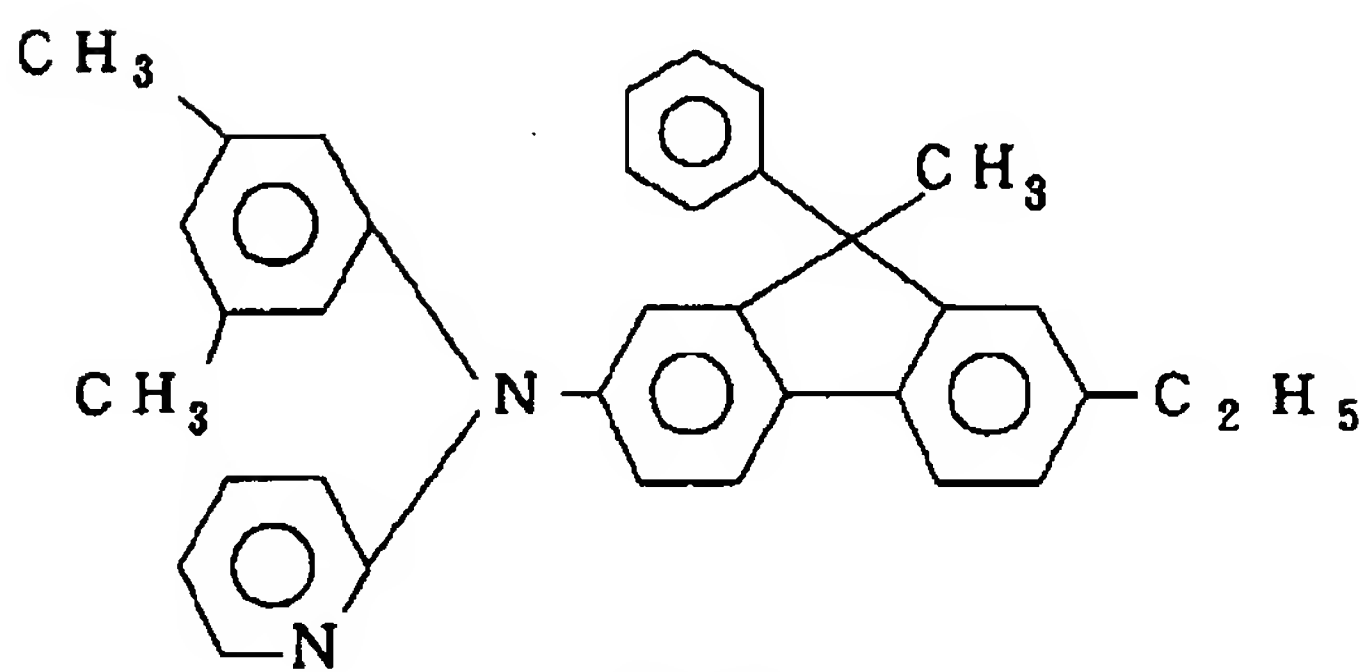
(34)



(35)

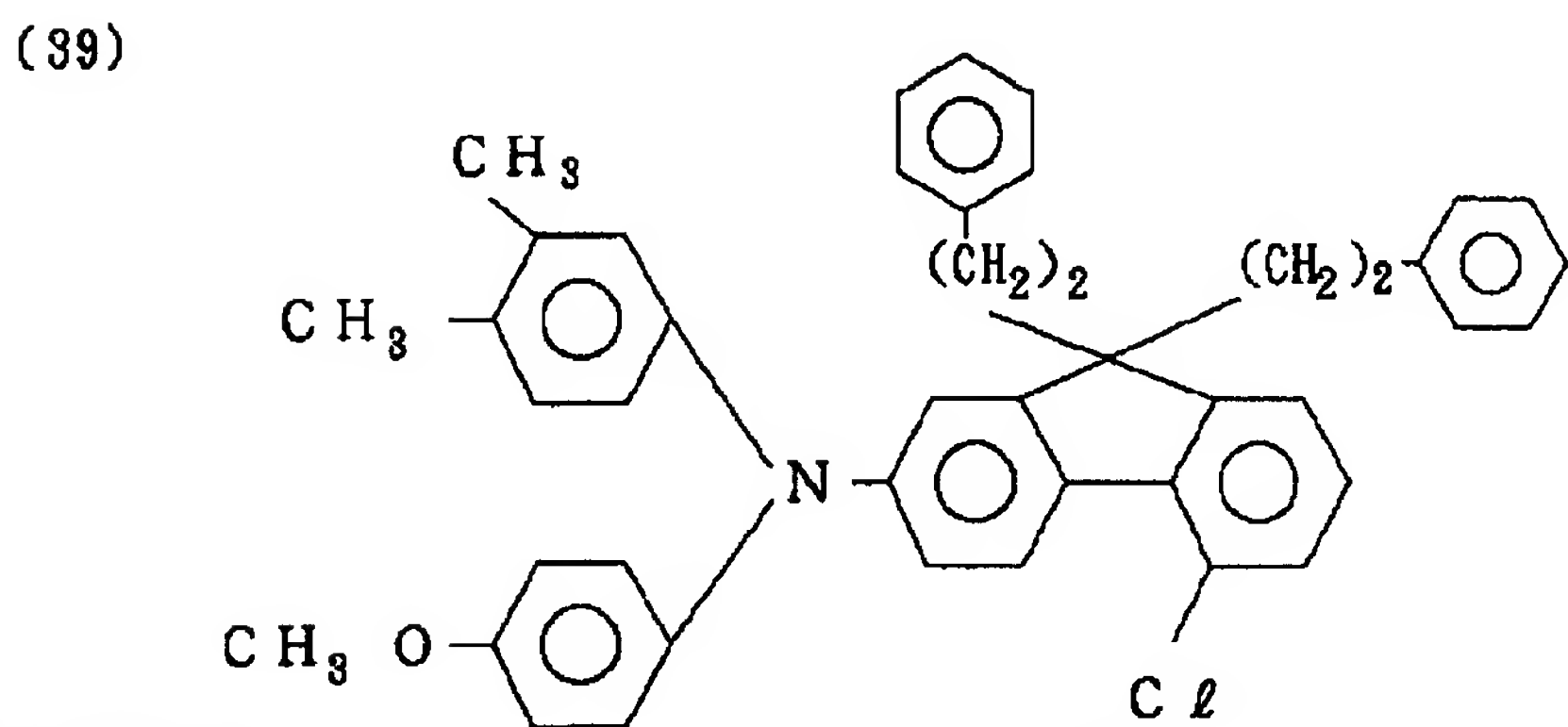
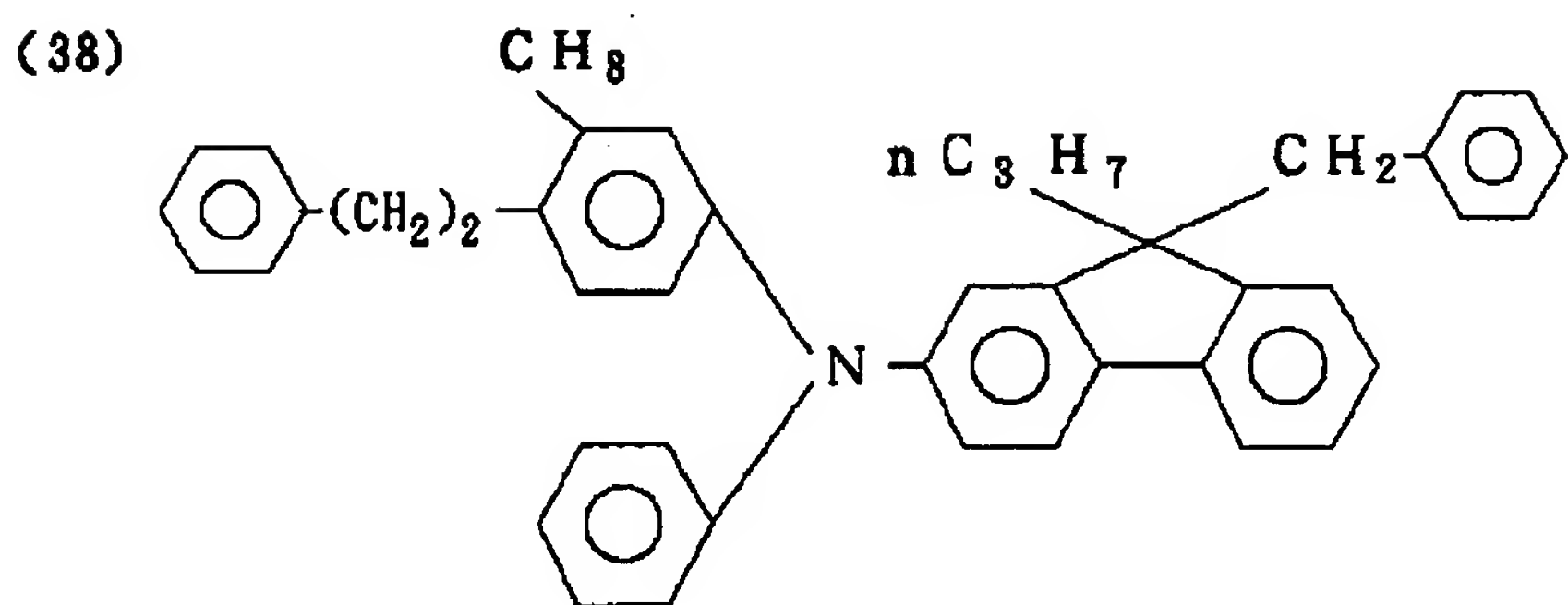
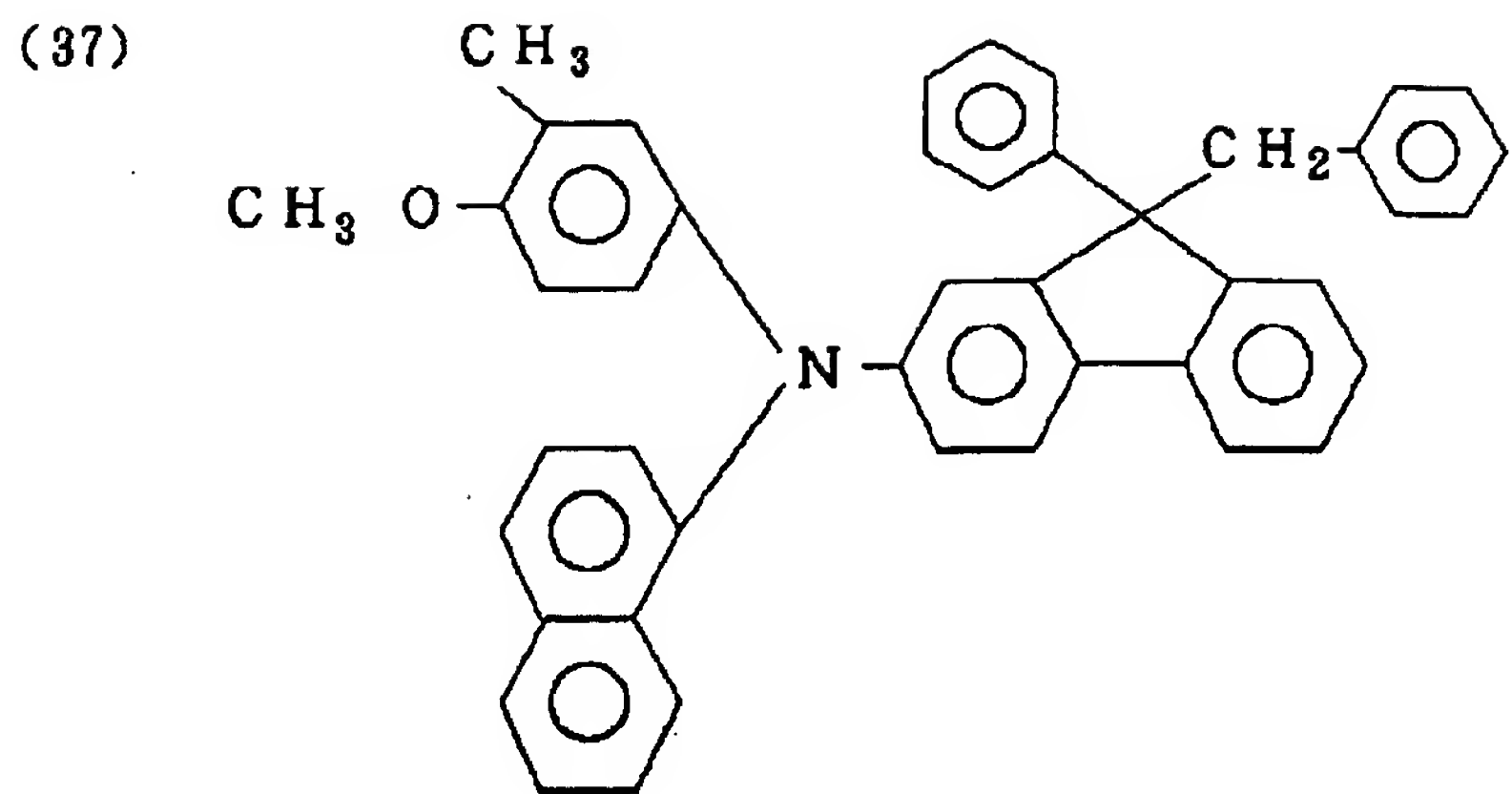


(36)



【0033】

【化15】

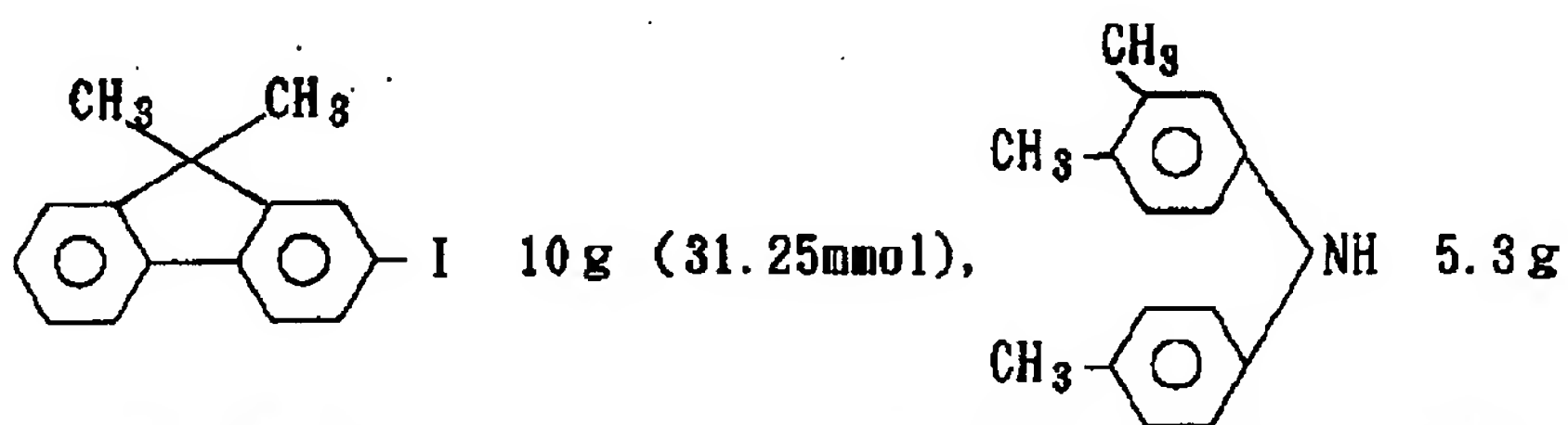


次に前記化合物の合成例を示す。

【0034】(例示化合物No. (22)の合成法)

【0035】

【化17】



(25.0 mmol)、無水炭酸カリウム3.5 g (25.0 mmol) 及び銅粉3.2 g (50.0 mmol) をo-ジクロロベンゼン100 mlに加え、攪拌下加熱還流を8時間行った。放冷後吸引濾過し、濾液から

減圧下で溶媒を除去した。残留物をシリカゲルカラムで分離精製し目的化合物7.1 g (収率71%)を得た。

【0036】他の化合物も同様な手法で合成される。

【0037】本発明の感光体は、上述のような一般式

〔1〕で示されるフルオレン化合物からなる電荷輸送物質と適当な電荷発生物質を組み合わせる構成される。

【0038】感光層の構成としては、例えば以下の形態が挙げられる。

(1) 電荷発生物質を含有する層／電荷輸送物質を含有する層

(2) 電荷輸送物質を含有する層／電荷発生物質を含有する層

(3) 電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する層

(4) 電荷発生物質を含有する層／電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する層

本発明の一般式〔1〕で示されるフルオレン化合物は、正孔に対し高い輸送能を有するため、上記形態の感光層における電荷輸送物質として用いることができる。感光層の形態が(1)の場合は負帯電、(2)の場合は正帯電が好ましく、(3)、(4)の場合は正、負帯電いずれでも使用することができる。

【0039】更に本発明の電子写真感光体では、接着性向上や電荷注入制御のため、感光層の表面に保護層や絶縁層を設けてもよい。尚、本発明の感光体の構成は上記の基本構成に限定されるものではない。

【0040】尚、上記構成のうち特に(1)の形態が好ましく、以下に更に詳細に説明する。

【0041】本発明における導電性支持体としては、例えば以下に示した形態のものを挙げることができる。

(1) アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス、銅などの金属を板形状またはドラム形状にしたもの。

(2) ガラス、樹脂、紙などの非導電性支持体や前記(1)の導電性支持体上にアルミニウム、パラジウム、ロジウム、金、白金などの金属を蒸着もしくはラミネートすることにより薄膜形成したもの。

(3) ガラス、樹脂、紙などの非導電性支持体や前記(1)の導電性支持体上に導電性高分子、酸化スズ、酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着あるいは塗布することにより形成したもの。

【0042】本発明に用いられる有効な電荷発生物質としては、例えば以下のような物質が挙げられる。これらの電荷発生物質は単独で用いてもよく、2種類以上組み合わせてもよい。

(1) モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾなどのアゾ系顔料

(2) 金属フタロシアニン、非金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料

(3) インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ系顔料

(4) ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミドなどのペリレン系顔料

(5) アンスラキノン、ピレンキノンなどの多環キノン系顔料

(6) スクワリリウム色素

(7) ピリリウム塩、チオピリリウム塩類

(8) トリフェニルメタン系色素

(9) セレン、非晶質シリコンなどの無機物質

電荷発生物質を含有する層、即ち電荷発生層は前記のような電荷発生物質を適当な結着剤に分散し、これを導電性支持体上に塗工することにより形成することができる。また、導電性支持体上に蒸着、スパッタ、CVDなどの乾式法で薄膜を形成することによっても形成することができる。

【0043】上記結着剤としては広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独また共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0044】電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が好ましい。また電荷発生層の膜厚は5 μ m以下、特に0.01 μ m～2 μ mをもつ薄膜層とすることが好ましい。

【0045】また、電荷発生層には種々の増感剤を添加してもよい。

【0046】電荷輸送物質を含有する層、すなわち電荷輸送層は、前記一般式〔1〕で示されるフルオレン化合物と適当な接着性樹脂とを組み合わせる構成することができる。ここで電荷輸送層に用いられる結着性樹脂としては、前記電荷発生層に用いられているものが挙げられ、更にポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンなどの光導電性高分子が挙げられる。

【0047】この結着剤と一般式〔1〕のフルオレン化合物との配合割合は、結着剤100重量部あたりフルオレン化合物を10～500重量部とすることが好ましい。

【0048】電荷輸送層は、上述の電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この電荷輸送層は電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができないが、5 μ m～40 μ m、特に10 μ m～30 μ mの範囲が好ましい。

【0049】また一般式〔1〕のフルオレン化合物と他の電荷輸送物質を必要に応じて混合して用いてもよい。

【0050】更に、電荷輸送層中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤または公知の電荷輸送物質を必要に応じ添加することもできる。

【0051】このような電荷輸送層を形成する際は、適

当な有機溶媒を用い、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

【0052】図1に本発明の電子写真感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成例を示した。

【0053】図において、1は像担持体としての本発明のドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0054】その静電潜像はついで現像手段4でトナー現像されそのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材Pの面に順次転写されていく。

【0055】像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。

【0056】像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段7により除電処理されて繰り返して像形成に使用される。

【0057】感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、感光体1とクリーニング手段6とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットの方に帯電手段および／または現像手段を伴って構成しても良い。

【0058】光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、または

液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。

【0059】ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光Lは受信データをプリントするための露光になる。図2はこの場合の1例をブロック図で示したものである。

【0060】コントローラ11は画像読取部10とプリンター19を制御する。コントローラ11の全体はCPU17により制御されている。画像読取部10からの読取データは、送信回路13を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路12を通してプリンター19に送られる。画像メモリ16には所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ18はプリンター19を制御している。14は電話である。

【0061】回線15から受信された画像情報（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路12で復調された後、CPU17で復号処理が行われ、順次画像メモリ16に格納される。そして、少なくとも1ページの画像情報がメモリ16に格納されると、そのページの画像記録を行なう。CPU17は、メモリ16より1ページの画像情報を読み出し、プリンタコントローラ18に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ18は、CPU17からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行なうべく、プリンター19を制御する。

【0062】尚、CPU17は、プリンター19による記録中に、次のページの受信を行なっている。

【0063】以上の様にして、画像の受信と記録が行なわれる。

【0064】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0065】

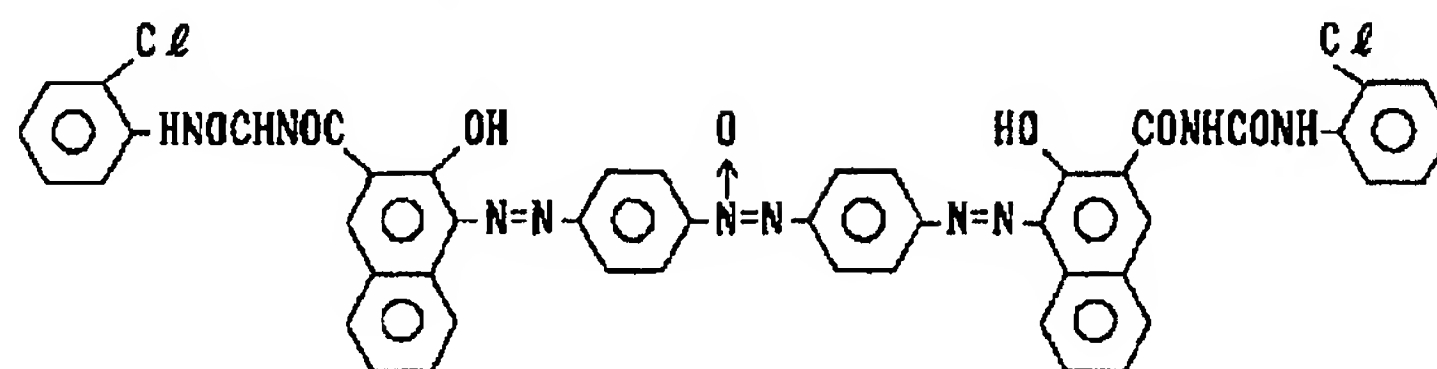
【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明する。

【0066】実施例（1）

下記構造式で示されるビスアゾ顔料4gをブチラール樹脂（ブチラール化度70mol%）2gをシクロヘキサノン100mlに溶解した液とともにサンドミルで40時間分散し、塗工液を調整した。

【0067】

【化18】



この塗工液をアルミシート上に乾燥後の膜厚が0.15

μmとなるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を作

成した。

【0068】次に、電荷輸送物質として前記例示化合物No. (19) 8gとポリカーボネート樹脂（重量平均分子量35,000）9gをモノクロルベンゼン70gに溶解し、この液を先に電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が20μmの電荷輸送層を設け、2層の電子写真感光体を作成した。

【0069】このようにして作成した電子写真感光体を川口電気（株）製静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタチック方式で-5kVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持したあと、照度20Luxで露光し帯電特性を調べた。

【0070】帯電特性としては、表面電位（ V_0 ）と1秒間暗減衰させた時の電位（ V_1 ）を1/5に減衰するのに必要な露光量（ $E_{1/5}$ ）を測定した。

【0071】更に、繰り返し使用したときの明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体を、キヤノン（株）製PPC複写機NP-3825の感光体ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で3000枚複写を行ない、初期と3000枚複写後の明部電位（ V_L ）及び暗部電位（ V_D ）の変動を測定した。尚、初期の V_D と V_L は各々-700V、-200Vとなるように設定した。

【0072】また、感光層のヒビ割れの促進試験として、前記の様に作成した電子写真感光体の表面に指油を付着させ、常温常湿下で4時間放置後、感光層のヒビ割れが起こっているか否かを観察した。

【0073】また電荷輸送物質の結晶化の促進試験として、前記の様に作成した電子写真感光体の表面に指油を付着させ、45℃で3日間放置後、電荷輸送物質の結晶化が起こっているか否かを観察した。その結果を以下の表1に示す。

【0074】

【表1】

表 1

電荷輸送物質の結晶化	感光層のヒビ割れ	3000枚耐久後電位		初期電位		$E_{1/5}$ (lux·sec)	V_1 (-V)	V_0 (-V)	実施例
		V_L (-V)	V_D (-V)	V_L (-V)	V_D (-V)				
なし	なし	-205	-695	-200	-700	1.6	-695	-705	(1)

実施例（2）～（10）、比較例（1）～（4）
 この実施例においては、前記実施例（1）で用いた電荷輸送化合物として例示化合物No. (19)の代わりに例示化合物No. (1), (5), (12), (15), (17), (20), (22), (33), (39)を用い、かつ電荷発生物質として下記の構造の顔料を用いた他は実施例（1）と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

【0075】各感光体の電子写真特性を実施例（1）と

同様の方法によって測定した。

【0076】また比較のために、下記化合物を電荷輸送物質として用いて同様の方法によって電子写真感光体を作成し電子写真特性を測定した。それぞれの結果を以下

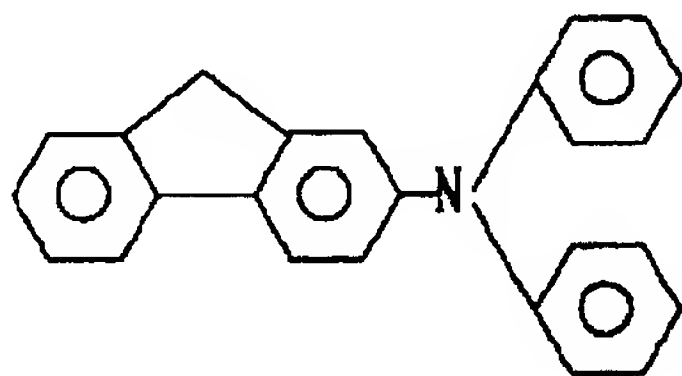
表2及び表3に示す。

比較化合物

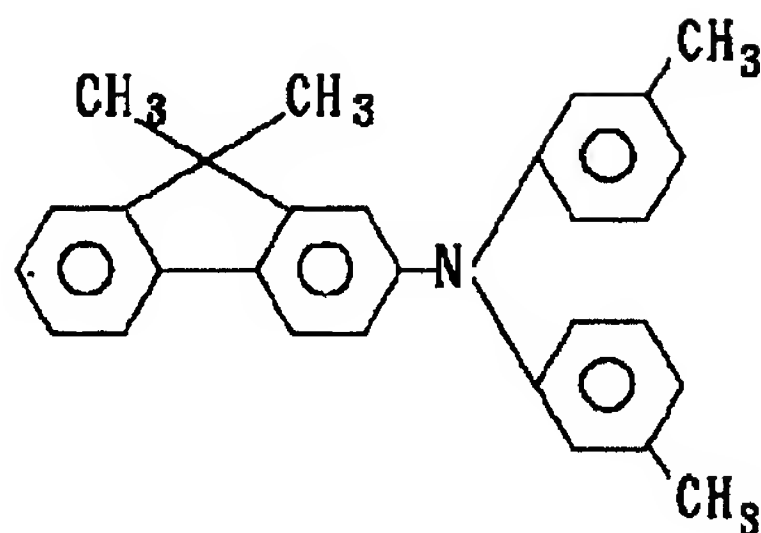
【0077】

【化19】

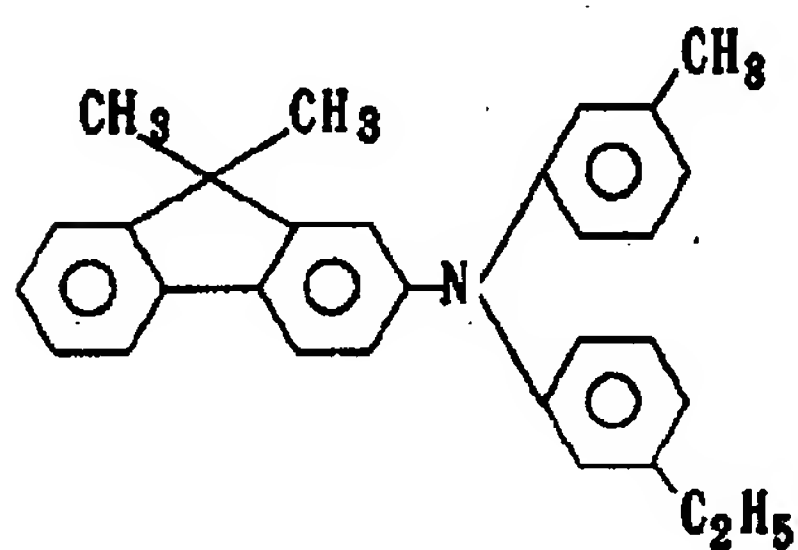
(1)



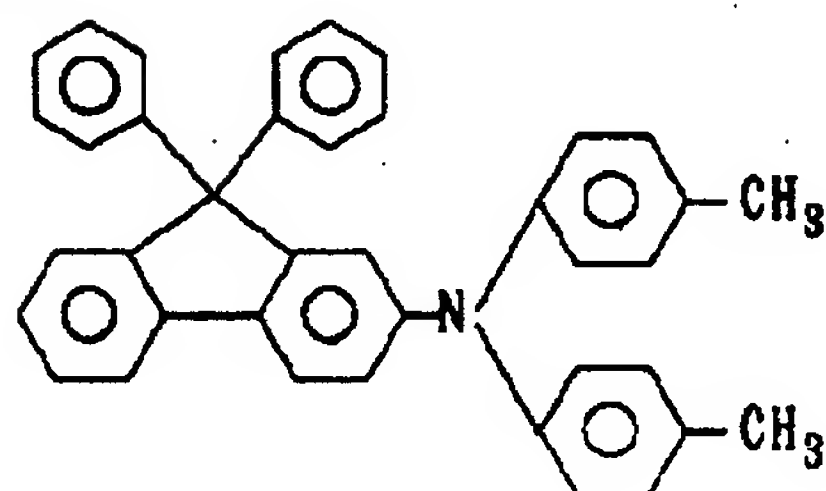
(2)



(3)



(4)



【0078】

【表2】

【0079】
【表3】

表 2

実施例	例示化合物 No.	V _o (-V)	V _i (-V)	E _{1/2} (lux・sec)	初 期		3000枚耐久後		感光層の ヒビ割れ	電荷輸送物質 の結晶化
					V _o (-V)	V _i (-V)	V _o (-V)	V _i (-V)		
(2)	(1)	700	690	2.2	700	200	685	235	なし	なし
(3)	(5)	695	690	2.1	700	200	682	225	なし	なし
(4)	(12)	690	685	1.7	700	200	700	202	なし	なし
(5)	(15)	705	700	1.6	700	200	695	205	なし	なし
(6)	(17)	710	700	1.9	700	200	695	210	なし	なし
(7)	(20)	700	690	1.8	700	200	685	210	なし	なし
(8)	(22)	700	695	1.6	700	200	690	200	なし	なし
(9)	(33)	700	690	2.0	700	200	700	225	なし	なし
(10)	(39)	690	685	2.1	700	200	695	218	なし	なし

表 3

比較例	比較化合物 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	E _{1/2} (lux·sec)	初期		3000枚耐久後		感光層の ヒビ割れ	電荷輸送物質 の結晶化
					V ₀ (-V)	V _L (-V)	V ₀ (-V)	V _L (-V)		
(1)	(1)	705	700	2.8	700	200	685	265	ヒビ割れ 大	結晶が析出 大
(2)	(2)	705	700	2.2	700	200	660	230	ヒビ割れ 大	結晶が析出 大
(3)	(3)	700	695	2.1	700	200	650	225	ヒビ割れ 大	結晶が析出 大
(4)	(4)	690	685	2.2	700	200	630	250	ヒビ割れ 大	小さな結晶が析出

表2及び表3から明らかなように、一般式〔1〕のフルオレン化合物は比較化合物と比べて感度及び繰り返し使用時の電位安定性に極めて優れ、感光層のヒビ割れや電荷輸送物質の結晶化も起こらない極めて優れた電子写真感光体であると言える。

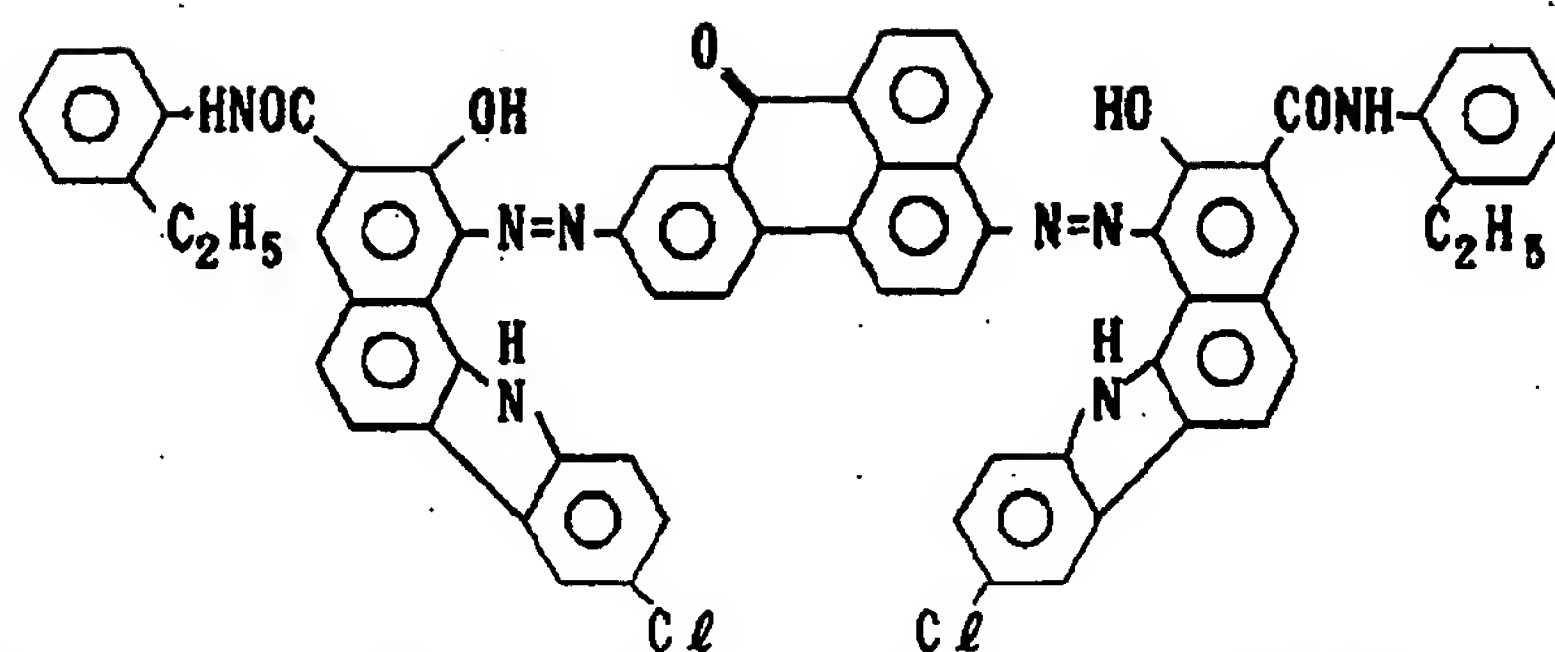
【0080】実施例(9)

アルミ基板上に、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂(重量平均分子量30,000)5gとアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂(重量平均分子量30,000)10gをメタノール90gに溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が1μmの下引き層を設けた。

【0081】次に下記構造式で示される電荷発生物質4.5gポリビニルブチラール樹脂(ブチラール化率70%、重量平均分子量23,000)4.5gとジオキサン170gをボールミル分散機で27時間分散を行なった。この分散液を先に製造した下引き層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥後の膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0082】

【化20】



次に、前記例示化合物No. (18) 8 gとポリメチルメタクリレート樹脂(重量平均分子量55,000) 9 gをモノクロルベンゼン70 gに溶解し、先に形成した電荷発生層の上にブレードコーティング法により塗布し乾燥後の膜厚が21 μm の電荷輸送層を形成した。

【0083】このようにして作成した感光体に -5 kV のコロナ放電を行なった。このときの表面電位(初期電位 V_0)を測定した。更にこの感光体を1秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。感度は暗減衰した後の電位 V_1 を $1/6$ に減衰するのに必要な露光量($E_{1/6} : \mu\text{J}/\text{cm}^2$)を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー(出力: 5 mW ; 発振波長 780 nm)を用いた。これらの結果は以下のとおりであった。

【0084】

$V_0 : -700\text{ (v)}$ $V_1 : -698\text{ (v)}$

$E_{1/6} : 1.0\text{ (}\mu\text{J}/\text{cm}^2\text{)}$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現象方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キヤノン製LBP-CX)に上記感光体を取り付けて、実際の画像形成テストを行なった。条件は以下の通りである。一次耐電後の表面電位; -700 v 、像露光後の表面電位; -150 v (露光量 $2.0\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$)転写電位 $+700\text{ v}$ 、現像極性;負極性、プロセススピード; $50\text{ mm}/\text{sec}$ 、現像条件(現像バイアス); -450 、像露光後スキャン方式;イメージスキャン、一次帯電前露光; $50\text{ Lux}\cdot\text{sec}$ の赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行なったが、文字、画像ともに良好なプリントが得られた。

【0085】更に連続3,000枚の画出しを行なったところ初期から3,000枚まで安定したプリントが得られた。

【0086】また感光層のヒビ割れ促進試験や電荷輸送物質の結晶化促進試験においても特に異常は見られなかった。

【0087】実施例(10)

チタニルオキシフタロシアニン2 gをシクロヘキサノン45 gにフェノキシ樹脂1.5 gを溶かした液に加えて

ボールミルで18時間分散した。この分散液をアルミシート上にマイヤーバーで塗布し 90°C で1時間乾燥させ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0088】次に前記例示化合物No. (26) 10 gとビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(重量平均分子量50,000) 9 gをモノクロルベンゼン90 gに溶解した液を先に形成した電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し 120°C で1時間乾燥させ $19\text{ }\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。このようにして作成した感光体を実施例(9)と同様な方法で測定した。この結果を以下に示す。

【0089】

$V_0 : -705\text{ (v)}$ $V_1 : -700\text{ (v)}$

$E_{1/6} : 0.50\text{ (}\mu\text{J}/\text{cm}^2\text{)}$

また感光層のヒビ割れ促進試験や電荷輸送物質の結晶化促進試験においても特に異常は見られなかった。

【0090】実施例(11)

4-(4-ジメチルアミノフェノール)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート1.5 gと前記例示電荷輸送化合物No. (24) 3.0 gを共重合ポリエステル樹脂(重量平均分子量40,000)のトルエン(50重量部)-ジオキサン(50重量部)溶液100 gに混合し、ボールミルで24時間分散した。この分散液をアルミシート上にマイヤーバーで塗布し 90°C で2時間乾燥させ $12\text{ }\mu\text{m}$ の感光層を形成した。このようにして作成した感光体を実施例(1)と同様な方法で測定した。この結果を以下の表4に示す。

【0091】

【表4】

表 4

実施例	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/5}$ (lux·sec)	初期電位		3000枚耐久後電位		感光層の ヒビ割れ	電荷輸送物質 の結晶化
				V_0 (-V)	V_L (-V)	V_0 (-V)	V_L (-V)		
(11)	700	690	3.4	700	200	695	210	なし	なし

【0092】

【発明の効果】以上説明したように一般式〔1〕のフルオレン化合物を含有する電子写真感光体は、高感度でありまた繰り返し帯電、露光による連続画像形成に際して、明部電位と暗部電位の変動が小さく耐久性に優れ、しかも感光層のヒビ割れや電荷輸送物質の結晶化も起こらない極めて優れた電子写真感光体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

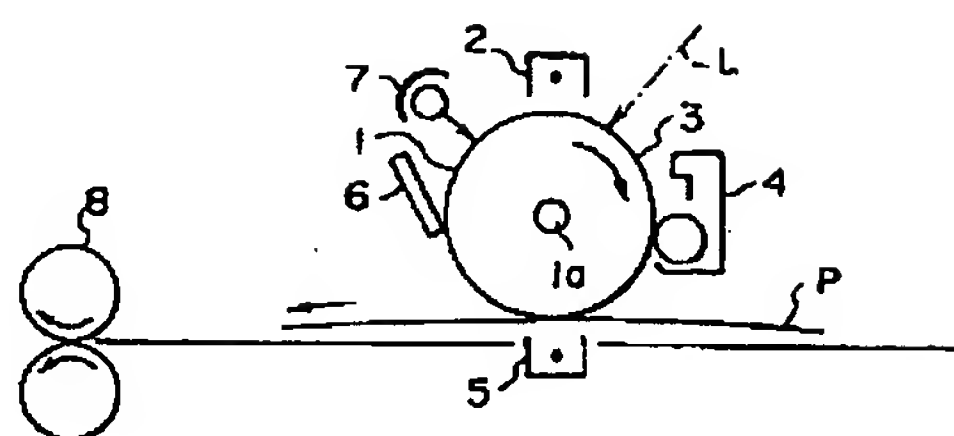
【図1】一般的な転写式電子写真装置の概略構成図である。

【図2】電子写真装置をプリンターとして使用したファクシミリのブロック図である。

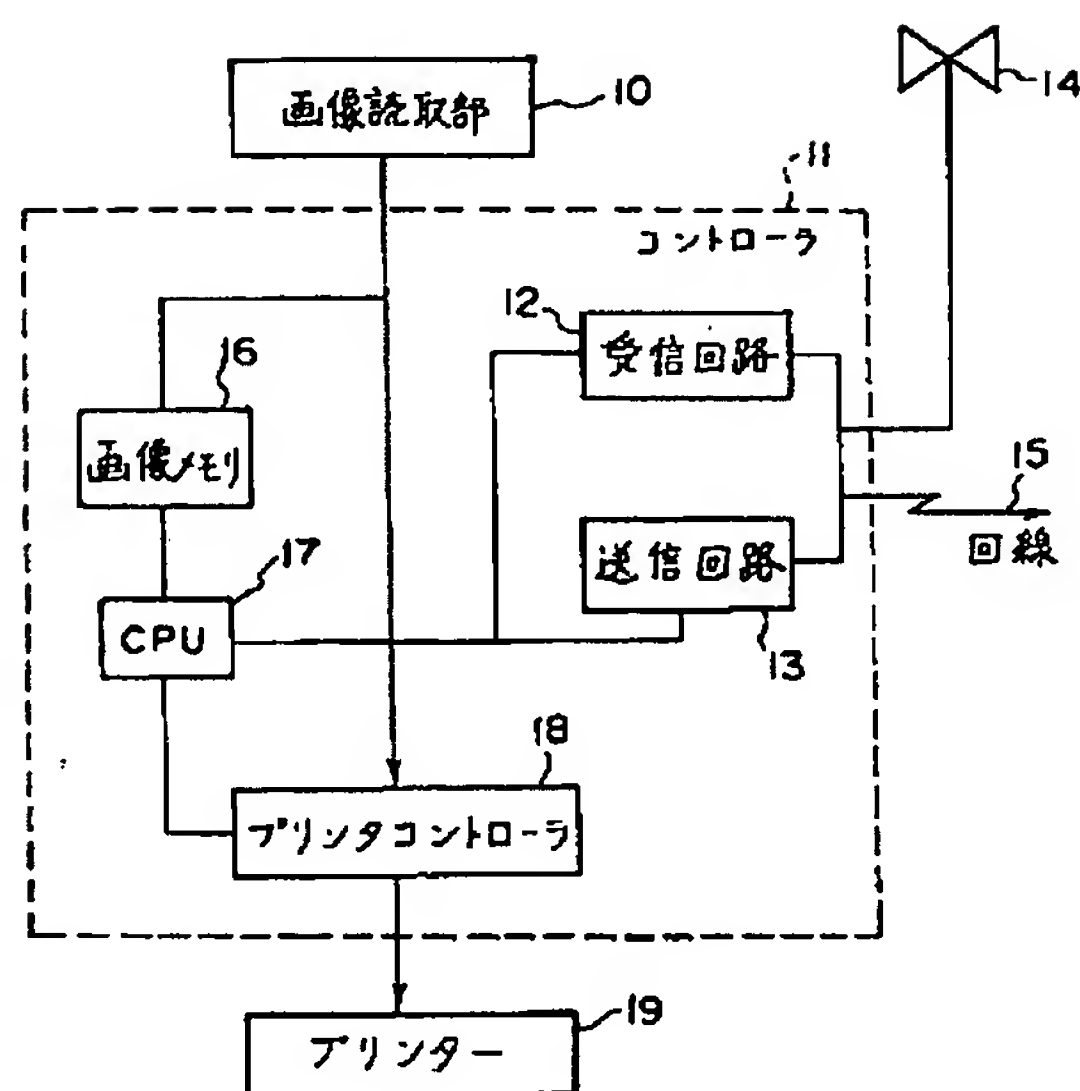
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電手段
- 3 露光部
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 クリーニング手段
- 7 前露光手段
- 8 像定着手段

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

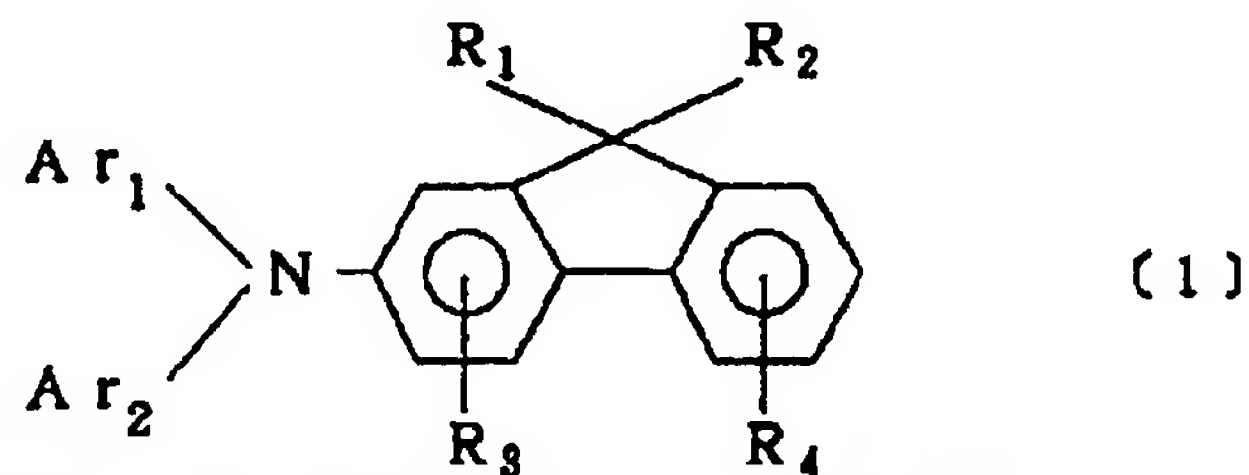
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式〔1〕で示されるフルオレン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体、

【化1】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基または芳香環基を示す。 R_3 及び R_4 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。 Ar_1 及び Ar_2 は芳香環基または複素環基を示し、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方は、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基及びアラルキル基からなる群から選ばれる置換基を2つ以上有する。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

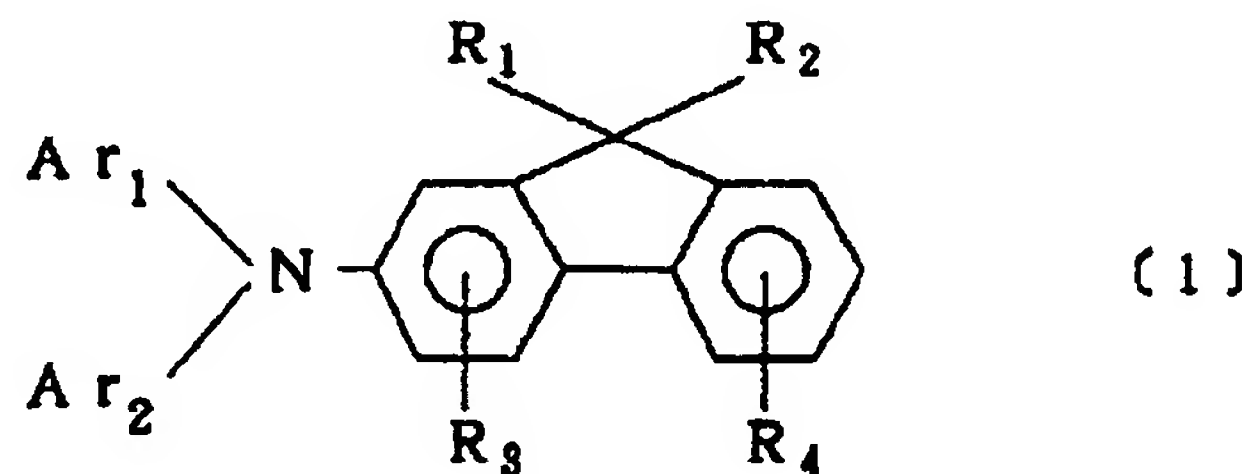
【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【化2】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基または芳香環基を示す。 R_3 及び R_4 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。 Ar_1 及び Ar_2 は芳香環基または複素環基を示し、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方は、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基及びアラルキル基からなる群から選ばれる置換基を2つ以上有する。)である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】一般式[1]において、 Ar_1 及び Ar_2 はアリール基、ナフチル基等の芳香環基、又はピリジン環、チオフェン環、フラン環等の複素環基を表わし、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方は、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、及び水酸基からなる群から選ばれる置換基を2つ以上有する。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 孝和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.